

REAKTIONEN EINIGER ÜBERGANGS- METALLE MIT PHOSPHORPENTACHLORID

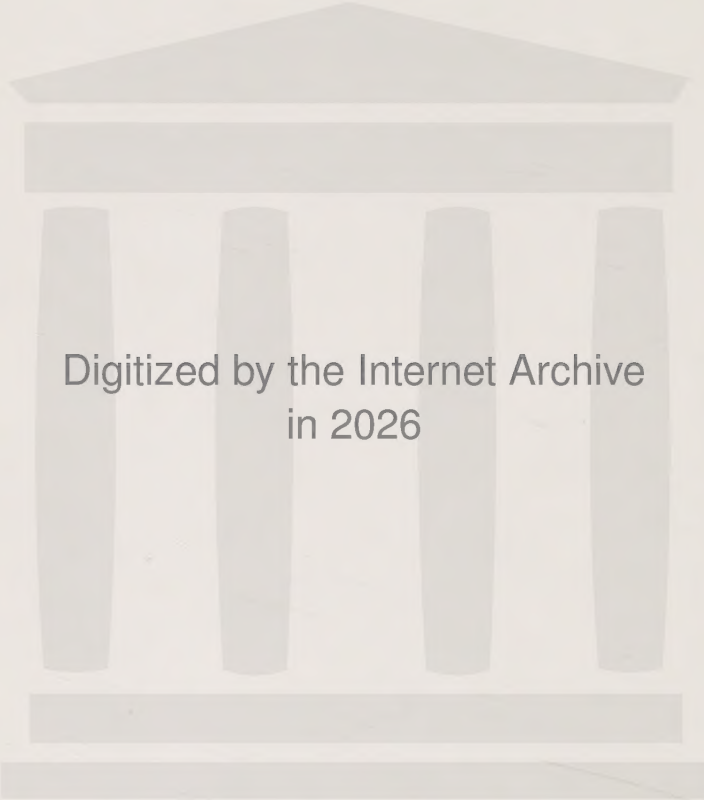
von

MAX SCHEIDEL

aus Bamberg

1960

1968 № 157



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546302_0006

REAKTIONEN EINIGER ÜBERGANGS- METALLE MIT PHOSPHORPENTACHLORID

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
MAX SCHEIDEL
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor

Dr. K. Brodersen

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor

Dr. H. Behrens

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Januar 1966 bis März 1968 im Institut für
Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen - Nürnberg durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. B r o d e r s e n
möchte ich an dieser Stelle für das Thema die-
ser Arbeit sowie die ständige wissenschaftliche
und menschliche Unterstützung besonders danken.

Herrn Professor Dr. H. Behrens danke ich für die
Möglichkeit, die IR-Spektren an seinem Institut
anzufertigen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Professor Dr. H.
Wegener, an dessen Institut die Mößbauer-Spektren
aufgenommen werden konnten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	3
21. Übersicht über bisher vorliegende Arbeiten	3
22. Thermisches Verhalten des PCl_5	7
23. Reaktionen des Chroms mit Phosphor- pentachlorid	9
24. Reaktionen des Eisens mit PCl_5	14
241. Verhalten von FeCl_3 gegenüber PCl_3	25
25. Strukturuntersuchungen an der Ver- bindung PFeCl_8 mit Hilfe des Mößbauer-Effekts	28
251. Theoretische Grundlagen	28
252. Das Mößbauer-Spektrum des PFeCl_8	36
26. Reaktionen des Kobalts mit Phosphor- pentachlorid	39
27. Umsetzungen von Nickel mit Phos- phorpentachlorid	42
28. Reaktionen des Cadmiums mit PCl_5	43
29. IR- und UV-Spektren der Metall- chlorid- PCl_5 -Addukte	45

	Seite
3. Experimenteller Teil	48
31. Darstellung der Chloride und der Komplexe	48
32. Anfertigung der Thermogramme	49
33. Röntgenaufnahmen	50
331. Angaben zur Aufnahmetechnik	50
332. Ergebnisse der Röntgendiagramme	50
34. Anfertigung der Mößbauer-Spektren	53
35. Anfertigung der Analysen	54
351. Bestimmung des Chroms	54
352. Eisenbestimmung	55
353. Bestimmung von Co, Ni und Cd	55
354. Bestimmung des Phosphors	55
355. Methoden zur Chloridbestimmung	55
356. Analysen des PCrCl_8 -Cr-Gemisches	56
36. Molekulargewichtsbestimmung des PFeCl_8	57
4. Zusammenfassung	58
5. Literaturverzeichnis	60

1. Einleitung

Die Halogenide des Phosphors sind in der Lage mit Übergangsmetallen eine große Zahl von Komplexen zu bilden¹⁻³⁾.

Von großem Interesse sind dabei die besonders von TH. KRUCK und Mitarbeitern³⁾ untersuchten Komplexe des Trifluorphosphins^{4,5)}, da diese in ihren Eigenschaften weitgehend denen des Kohlenmonoxids ähneln. In geringem Maße ist auch Phosphortrichlorid in der Lage, ähnliche Komplexe, z.B. $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ ^{6,7)} zu bilden. Die Akzeptoreigenschaften der Phosphortrihalogenide treten gegenüber den Donatoreigenschaften vollständig zurück; so bildet PF_3 keine Komplexe mit Fluorid-Ionen. Dagegen besitzt das Phosphorpentafluorid außerordentlich gute Akzeptoreigenschaften. Die Phosphorpentahalogenide sind sämtlich starke Lewis-Säuren. Im festen Zustand sind am Aufbau des PCl_5 und PBr_5 bereits tetraedrische $[\text{PCl}_4]^+$ und $[\text{PBr}_4]^+$ -Ionen sowie oktaedrische $[\text{PCl}_6]^-$ -Ionen beteiligt. Diese Verbindungen sind daher im kristallinen Zustand besser als $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ beziehungsweise $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$ zu formulieren^{8,9)}. Entsprechend dem Aufbau aus den Ionen $[\text{PCl}_4]^+$ und $[\text{PCl}_6]^-$ kann Phosphorpentachlorid sowohl als Akzeptor als auch als Donator wirken; so werden mit AsCl_5 und SnCl_4 die Verbindungen $[\text{AsCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ und $[\text{PCl}_4]_2^+[\text{SnCl}_6]^{--}$ gebildet^{10,11,12,13)}. In der Gasphase liegt das Phosphorpentachlorid als neutrales Molekül vor^{14,15)}, ist aber bereits teilweise

in das Trichlorid und Chlor dissoziiert. Die thermische Dissoziation ermöglicht auch die Chlorierung von Metallen durch PCl_5 . Im Vergleich zu anderen Chlorierungsmitteln ist das bei Zimmertemperatur feste Phosphorpentachlorid besonders bequem zu handhaben. Es bietet die Möglichkeit, Metalle mit genau vorgegebenen Mengen Chlor zu oxydieren. Das hierbei gebildete PCl_3 kann ebenso wie das Ausgangsmaterial PCl_5 durch Komplexbildung in den Reaktionsverlauf eingreifen. Der Verlauf der Reaktion zwischen Metallen und PCl_5 wird dadurch kompliziert. Insgesamt sind folgende Umsetzungen möglich:

- a) Oxydation des Metalls zu Chloriden der verschiedenen Oxydationsstufen, je nach der eingesetzten Menge PCl_5
- b) Adduktbildung des PCl_3 mit den entstandenen Chloriden.
- c) Bildung von Komplexen aus Metallchlorid und PCl_5 .

Die Chlorierungsreaktionen des Phosphorpentachlorids mit Metallen sind bisher noch nicht erschöpfend untersucht worden. Die Ergebnisse der auf diesem Gebiet vorliegenden älteren Arbeiten ¹⁶⁻²³⁾ sind zum Teil widersprüchlich. Es sollten daher am Beispiel der Metalle Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel und Cadmium genauere Untersuchungen der Reaktionen mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse vorgenommen werden. Ferner sollte versucht werden, die entstandenen Produkte mit Hilfe der IR-, UV-

und Mößbauer-Spektroskopie zu charakterisieren.

2. Allgemeiner Teil

21. Übersicht über bisher vorliegende Arbeiten

Über Umsetzungen von Metallen mit Phosphorpentachlorid sind nur ältere Arbeiten aus dem vergangenen Jahrhundert bekannt ^{24,25,26}). E. BAUDRIMOND hat das Verhalten einer Vielzahl von Elementen gegenüber PCl_5 untersucht. Er fand ^{27,28}), daß Eisen bereits bei Raumtemperatur mit Phosphorpentachlorid zu reagieren beginnt. Unter Bildung von PCl_3 wird das Metall je nach dem angewandten $\text{Fe}:\text{PCl}_5$ -Verhältnis zum FeCl_2 oder FeCl_3 oxidiert. Bei Anwendung eines Überschusses an PCl_5 konnte ein Addukt der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{PCl}_5$ isoliert werden. Dieser Komplex wurde von BAUDRIMOND auch aus den Komponenten FeCl_3 und PCl_5 hergestellt. Da die Verbindung weniger flüchtig als PCl_5 ist, konnte sie von überschüssigem Phosphorpentachlorid einfach durch 10 bis 20 stündiges Erhitzen auf $160 - 180^\circ\text{C}$ befreit werden. Das dunkelbraune, fast schwarze Reaktionsprodukt soll nach BAUDRIMOND bei 95°C schmelzen, der Siedepunkt wird mit 280°C angegeben. $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{PCl}_5$ soll leicht sublimierbar sein und beim Erhitzen auf 200°C fast kein PCl_5 abgeben. Die von BAUDRIMOND angegebenen Analysenwerte fallen, im Vergleich zu den für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{PCl}_5$ berechne-

ten, beim Chlorid zu niedrig und beim Eisen zu hoch aus. Die unbefriedigenden Analysenergebnisse werden durch Chloridverluste beim Abwägen der sehr feuchtigkeitsempfindlichen Substanz sowie durch PCl_5 -Verluste bei der Entfernung des überschüssigen PCl_5 durch Sublimation erklärt.

Bei Untersuchungen des Systems FePCl_5 kommt auch H. GOLDSCHMIDT zu dem Ergebnis ²⁰⁾, daß durch Reaktion von Eisen mit Phosphorpentachlorid bei $220 - 250^\circ\text{C}$ je nach dem Einwaageverhältnis $\text{Fe}:\text{PCl}_5$ sowohl FeCl_2 als auch FeCl_3 gebildet wird. Eine Adduktbildung wurde von GOLDSCHMIDT nicht beobachtet.

Im Gegensatz zu H. GOLDSCHMIDT wurde von A. W. CRONANDER bei der Reaktion von FeCl_2 mit PCl_5 ¹⁹⁾ kein FeCl_3 , sondern eine Komplexverbindung erhalten. Ihr kommt nach den Analysenergebnissen die Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{PCl}_5$ zu.

Die Reaktion des Cadmiums mit PCl_5 hat bisher nur E. BAUDRIMOND ²⁸⁾ untersucht. Der Autor konnte selbst nach Wochen nur Spuren von CdCl_2 feststellen, woraus er schloß, daß das Metall von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen wird.

Bei W. L. GROENEVELL ¹²⁾ sind Hinweise auf die Existenz eines Addukts des CdCl_2 mit PCl_5 der Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 \cdot \text{PCl}_5$ zu finden, jedoch keine Angaben über Darstellung und Eigenschaften.

In der Literatur sind keine Arbeiten über Reaktionen

des Chroms mit PCl_5 zu finden. Es ist jedoch ein PCl_5 -Addukt des CrCl_3 beschrieben. $\text{CrCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$, ein blaues, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliches Pulver, wurde erstmals von R. WEBER ²⁶⁾ aus Chromylchlorid und PCl_5 erhalten. Die Existenz dieser Verbindung wurde von CRONANDER ¹⁹⁾ bestätigt, welcher sie zudem direkt durch Einwirkung von PCl_5 auf CrCl_3 hergestellt hat. Nach Angaben von CRONANDER ¹⁹⁾ zersetzt sich das Addukt beim Erhitzen unter Luftausschluß unter Bildung von CrCl_3 .

Von Nickel und Kobalt sind keine Reaktionen mit Phosphorpentachlorid bekannt. Auch Addukte der Chloride mit PCl_5 und PCl_3 wurden bisher nicht beobachtet.

Ein großer Teil älterer Arbeiten über PCl_5 -Addukte der Metallchloride sind in neuerer Zeit ^{12,29,30,31,32)} von verschiedenen Autoren überarbeitet worden.

Durch Leitfähigkeitstitrationsen von Metallchloridlösungen in POCl_3 mit PCl_5 wurde die Existenz der meisten bisher bekannten Komplexe bestätigt ^{12,31,32)} und einige neue Addukte hergestellt. Außerdem konnte der Nachweis für einen Aufbau dieser Komplexe aus $[\text{PCl}_4]^+$ und $[\text{MeCl}_n]^-$ -Ionen geliefert werden. Somit sind die Addukte $\text{FeCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ und $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ als $[\text{PCl}_4]^+[\text{FeCl}_4]^-$ und $[\text{PCl}_4]^+[\text{AlCl}_4]^-$ zu formulieren.

Die Ergebnisse kryoskopischer und elektrochemischer Messungen ³⁰⁾ an PFeCl_8 bestätigen eindeutig die Existenz der Ionen $[\text{PCl}_4]^+$ und $[\text{FeCl}_4]^-$. Der aus dem Dystektikum im Phasendiagramm FeCl_3 - PCl_5 ermittelte Schmelz-

punkt wird von Ya. A. FIALKOV und Ya. B. BUR'JANOV ³⁶⁾ mit 332°C angegeben. Die Ermittlung des Schmelzdiagrammes wurde von den russischen Autoren durch Erhitzen der Gemische aus FeCl_3 und PCl_5 in abgeschlossenen Kapillaren vorgenommen. Es werden keinerlei Angaben über die Versuchsdurchführung gegeben.

Für das PCrCl_8 schlägt W. L. GROENEVELD ^{31,12)} die Struktur $[\text{PCl}_4]^+[\text{CrCl}_4]^-$ vor. Später ist diese Verbindung von D. J. MACHIN und D. F. C. MORRIS ³³⁾ untersucht worden. Aus dem Ergebnis der magnetischen Messungen wird auf das Vorliegen tetraedrischer $[\text{CrCl}_4]^-$ -Ionen geschlossen. Es kann allerdings eine Struktur aus Ketten von Oktaedern, welche über zwei Kanten miteinander verknüpft sind (Baugruppe $\overset{1}{\infty} [\text{CrCl}_{4/2}\text{Cl}_2]$) nicht ausgeschlossen werden. Für diese Struktur spricht sehr die extreme Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in allen bisher verwendeten Lösungsmitteln.

Weitere Beweise für die Konstitution der PCl_5 -Komplexe wurden in den letzten Jahren von der ³¹P-Kernresonanz erbracht, welche sowohl in Lösung als auch an Festkörpern untersucht wurden. In beiden Aggregatzuständen konnte das Auftreten von $[\text{PCl}_4]^+$ -Ionen bestätigt werden ^{34,35)}.

Alle PCl_5 -Komplexe sind im Dampfzustand dissoziiert ^{36,12)}. Eine Reinigung derselben durch Sublimation, wie sie von manchen Autoren ²⁷⁾ vorgenommen wurden ist nicht zu empfehlen.

22. Thermisches Verhalten des PCl_5

Phosphorpentachlorid ist bei Raumtemperatur fest und schmilzt unter Druck bei $159,1 - 160,6^\circ\text{C}$ ³⁶⁾. Das Dy-
stektikum im Phasendiagramm $\text{PCl}_5\text{-PCl}_3\text{-Cl}_2$ ist sehr
steil, weshalb von manchen Autoren ³⁶⁾ Schmelzpunkte
zwischen $159 - 164^\circ\text{C}$ gefunden werden.

Beim Erhitzen dissoziiert PCl_5 in Umkehrung seiner Bil-
dung in PCl_3 und Cl_2



Für den Gesamtdruck des Systems $\text{PCl}_5\text{-PCl}_3\text{-Cl}_2$ und die
Dissoziationsenthalpie des Phosphorpentachlorids wurde
von W. FISCHER und O. JÜBERMANN ³⁶⁾ die folgende Be-
ziehung angegeben:

$$\begin{aligned}\log p_{\text{mm}} &= 11,034 - \frac{16100}{4,57 T} \\ \Delta H &= 20,0 + 0,00437 T \text{ Kcal}\end{aligned}$$

Nach W. NERNST ⁴⁰⁾ und O. JÜBERMANN ³⁶⁾ kann die Disso-
ziationskonstante des PCl_5 mit Hilfe der Interpolations-
formel:

$$\log K_{p_{\text{mm}}} = 6,66 + 1,75 \log T - \frac{20000}{4,57 T}$$

berechnet werden.

Da in der vorliegenden Arbeit die Chlorierungsreaktionen
des PCl_5 mit Metallen besonders untersucht werden soll-
ten, war die Kenntnis des Chlorpartialdrucks zur Be-

stimmung der Reaktionsbedingungen erforderlich. Deshalb wurde unter Verwendung der angegebenen Formeln der Chlorpartialdruck und der Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet.

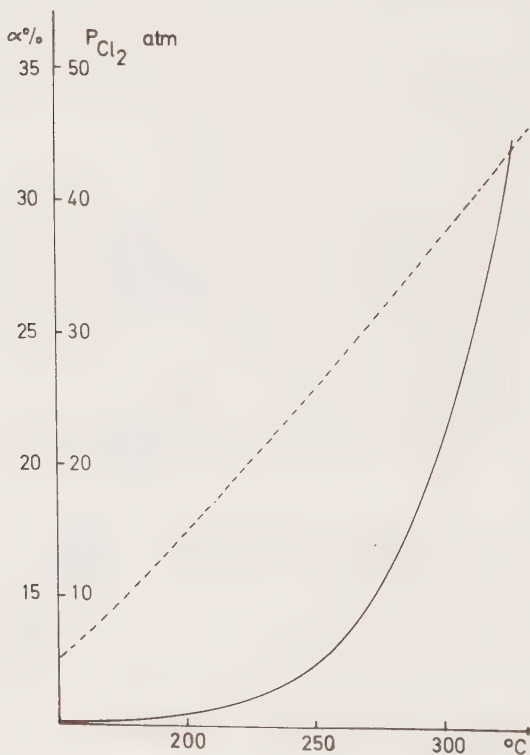


Abb. 1: Abhängigkeit des Dissoziationsgrades α ----- und des Chlorpartialdruckes P_{Cl_2} — von der Temperatur

In der Abb. 1 sind die erhaltenen Werte in Form von Diagrammen wiedergegeben.

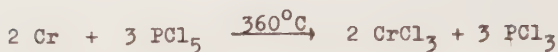
Phosphorpentachlorid ist bereits beim Schmelzpunkt zu 13,5 % dissoziiert und der Dissoziationsgrad erreicht bei 350°C 35,0 %. Deshalb steigt auch der Chlordruck des Systems sehr stark mit der Temperatur an. Bei 250°C beträgt dieser 5 atm, bei 300°C 22 atm. PCl_5 ist daher ein ausgezeichnetes Chlorierungsmittel, welches zudem den Vorteil hat, daß das eingesetzte Chlor bequem abgewogen und somit genau dosiert werden kann.

23. Reaktionen des Chroms mit Phosphorpentachlorid

Die Reaktion des metallischen Chroms mit Chlor setzt im strömenden System oberhalb 300°C ein (37,38). Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Umsetzungen wurden abgeschlossene Ampullen verwendet. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, beträgt der Chlordruck über flüssigem PCl_5 bei 208°C 1 atm. Bei 300°C kann bereits ein Chlordruck von 22 atm erreicht werden. Wenn auch die berechneten p_{Cl_2} - Werte Maximalgrößen darstellen, sollte die Chlorierung des Chroms im geschlossenen System bei 300°C möglich sein.

Stöchiometrische Mengen Chrom und PCl_5 wurden ent-

sprechend der Reaktionsgleichung



umgesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 5 Tagen ergab sich ein festes Reaktionsprodukt, dessen Aussehen dem des wasserfreien CrCl_3 entsprach. Beim Lösen der Substanz in alkalischer H_2O_2 -Lösung verblieb jedoch ein Rückstand, der mittels einer Debye-Aufnahme als metallisches Chrom identifiziert werden konnte. Dies deutet darauf hin, daß die Chlorierungsreaktion unter diesen Umständen nicht quantitativ verlaufen war.

Zur Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen wurde das System Cr-PCl_5 im Mikromaßstab mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse untersucht. Verwendet wurden dazu Bombenrohre aus Duranglas mit einem Volumen von 0,15 - 0,20 ml, in die ein Schutzrohr für das Thermoelement eingesetzt war. Die Reaktionsrohre wurden mit etwa 50 mg einer Mischung aus PCl_5 und Elektrolytchrom ($\varnothing$ 0,042 mm) in verschiedenen Molverhältnissen gefüllt und im Vakuum abgeschmolzen. Der Vergleich der so erhaltenen Thermogramme zeigt folgendes Ergebnis:

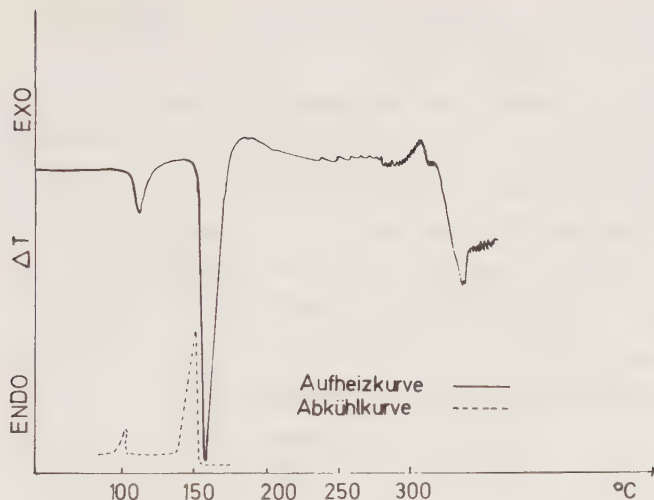


Abb. 2: Thermogramm eines PCl_5 -Cr-Gemisches

Unabhängig von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zeigen die Diagramme stets den gleichen Verlauf. Beim Aufheizen mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{Min.}$ werden bei 110°C und bei 164°C zwei reversible, endotherme Effekte gefunden, die auf Umwandlungen des PCl_5 bzw. auf POCl_3 -Beimengungen zurückgeführt werden können. Der Vorgang bei 164°C entspricht dem Schmelzpunkt des Phosphorpentachlorids ³⁶⁾. Von R. E. JOHNSON ³⁹⁾ wird darauf hingewiesen, daß selbst bei sorgfältig gereinigtem PCl_5 immer Spuren von POCl_3 durch die P - O - Valenzschwingung bei 1290 cm^{-1} nachweisbar sind. Die endotherme Reaktion bei 110°C kann durch eine Verunreini-

gung des PCl_5 mit POCl_3 hervorgerufen werden, dessen Siedepunkt 107°C beträgt.

Bei 283°C beginnt eine exotherme Reaktion, mit dem Maximum zwischen 309°C und 316°C , gefolgt von einer endothermen Reaktion bei $328^\circ - 337^\circ\text{C}$. Eine genaue Ermittlung der Extrempunkte war leider nicht möglich, da die erhaltenen Kurven, wie aus dem gezeigten Thermogramm ersichtlich, durch auftretende Siedevorgänge einen unruhigen Verlauf nehmen. Zudem ist wegen der auftretenden hohen Gesamtdrucke eine weitere Temperatursteigerung nicht möglich, ohne daß durch Verringerung der Einwaage die Empfindlichkeit der Aufzeichnung herabgesetzt würde. Trotzdem kann aus dem erhaltenen Thermogramm geschlossen werden, daß im abgeschlossenen System Chrom bei 285°C mit PCl_5 zu reagieren beginnt.

Zur Aufklärung der exothermen Reaktion wurden Gemische von Chrom und PCl_5 isotherm auf 314°C erhitzt.

Bereits nach etwa 30 Minuten hatte sich neben PCl_5 eine dunkelblaue Substanz gebildet, jedoch war die Reaktion nicht quantitativ verlaufen. Das blaue Produkt ist das bereits von R. WEBER²⁶⁾ beschriebene PCrCl_8 .

Von PCrCl_8 ist bekannt, daß es sich beim Erhitzen unter Luftausschuß in CrCl_3 zersetzt. Zur Verhinderung dieser Zersetzung und um gleichzeitig eine möglichst quantitative Umwandlung des Chroms in PCrCl_8 zu erreichen, wurde bei der Reaktion ein Überschuß an

PCl_5 eingesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Bombenrohre aus Jenaer Glas mit 60 - 80 ml Inhalt eingefüllt, im Vakuum abgeschmolzen und auf $280^\circ - 300^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach 2 Wochen wurde die Reaktion abgebrochen und das entstehende PCl_3 sowie restliches PCl_5 durch Erhitzen im Vakuum entfernt. Debyeogramme des in Wasser unlöslichen Teils der Substanz zeigten Reflexe des Chrommetalls. Die Umsetzung war also nicht quantitativ verlaufen. Eine Analyse war nicht möglich, da die sauer reagierende wässrige Lösung des Reaktionsprodukts auch metallisches Chrom in merklichem Maß auflöste. Die Bestimmung des P:Cl-Verhältnisses ergab 1:8,3. Damit ist bewiesen, daß PCrCl_8 entstanden ist. Aus der Bestimmung des Chromgehaltes (metallisches Chrom + Cr im PCrCl_8) konnte festgestellt werden, daß ungefähr 70 % des eingesetzten Chlors umgesetzt waren.

Das isotherme Erhitzen einer Probe PCl_5 und Chrom auf 360°C ergab neben farblosem PCl_3 ein rotviolettetes Produkt. Die Substanz wurde mit Hilfe von Röntgen-Pulverdiagrammen als CrCl_3 identifiziert.

Wurden Chrom und PCl_5 in dem für die Bildung von CrCl_3 notwendigen Verhältnis in das Bombenrohr eingeschmolzen, so war nach einer Reaktionsdauer von 5 Tagen bei 360°C vollständige Umsetzung eingetreten. Das entstandene violette Reaktionsprodukt wurde im Vakuum von PCl_3 befreit. Die Analysenwerte und die Debye-Scherrer-Aufnahme ließen keinen Zweifel daran, daß unter diesen Be-

dingungen CrCl_3 entstanden war. Es wurden folgende Analysenwerte erhalten:

	Cr	Cl
gef.	32,71 %	67,25 %
ber. f. CrCl_3	32,84 %	67,16 %

Die Umsetzungen des Chloms mit PCl_5 haben gezeigt, daß die Reaktion bei $280^\circ - 300^\circ\text{C}$ einsetzt und zwar unter Bildung von PCrCl_8 . Die Reaktion verläuft nicht quantitativ. Bei 360°C entsteht in quantitativer Ausbeute CrCl_3 . Wird im Temperaturbereich von $310^\circ - 340^\circ\text{C}$ gearbeitet, so werden uneinheitliche, aus blauen und violetten Anteilen bestehende Produkte erhalten. Es ist anzunehmen, daß in diesem Temperaturbereich bereits eine Zersetzung des PCrCl_8 eintritt, die sich auch durch einen Überschuß an PCl_5 nicht vermeiden läßt.

24. Reaktionen des Eisens mit PCl_5

Die Angaben von H. GOLDSCHMIDT ²⁰⁾, daß sich bei Umsetzungen von Eisen mit PCl_5 bei Temperaturen unter 250°C FeCl_2 bilden kann, erscheinen äußerst unwahrscheinlich. Bei der Oxydation des Eisens mit elementarem Chlor entsteht stets die höhere Oxydationsstufe, das Fe^{3+} . In dem angegebenen Temperaturbereich ist die Dissoziation des PCl_5 so groß, daß der Chlorpartialdruck bis auf

5 atm ansteigen kann. Somit liegen mit der direkten Chlorierung vergleichbare Verhältnisse vor. Es ist daher nicht verständlich, weshalb sich FeCl_2 bilden soll.

Entsprechend der folgenden, postulierten Reaktionsabläufe



wurden die Reaktionspartner im Molverhältnis 1:1, 3:2 und 5:2 zur Umsetzung gebracht.

Um einen Aufschluß über den Verlauf der Reaktion zu gewinnen, wurde ähnlich wie bereits beim Chrom beschrieben, das System PCl_5 -Fe durch Differential-Thermoanalyse untersucht. Bei der Herstellung der Reaktionsgemische wurde bereits festgestellt, daß diese nach einigen Stunden Klumpen bilden. Die Bildung von PCl_3 -Tropfen an der Wandung des Vorratsgefäßes deuten darauf hin, daß die Reaktion der beiden Partner bereits bei Zimmertemperatur in merklichem Maße eintritt.

Die Thermogramme der Gemische 1) und 2) zeigen zwei endotherme reversible Vorgänge bei 108° und $152,5^\circ\text{C}$, die wie beschrieben, auf PCl_5 und POCl_3 zurückgeführt werden können.

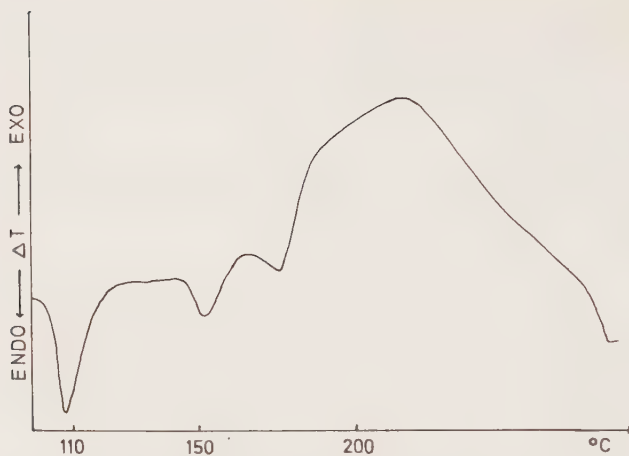


Abb. 3: Thermogramm des PCl_5 -Eisen-Gemisches (Mol-verh. 1:1)

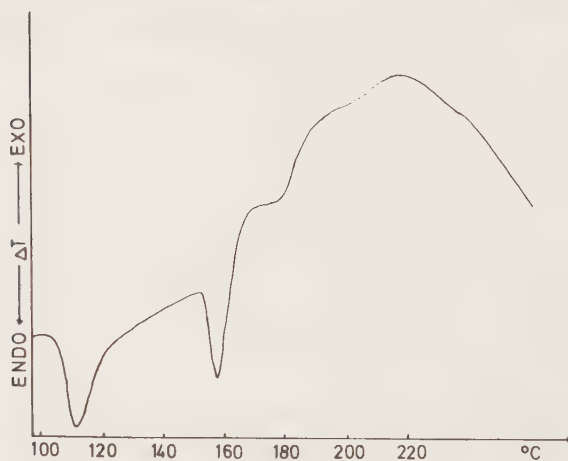


Abb. 4: Thermogramm des PCl_5 -Eisen-Gemisches (Mol-verh. 5:2)

Die Intensitätsverhältnisse sind gerade umgekehrt wie beim reinen PCl_5 . Im Zusammenhang mit der Erniedrigung des PCl_5 -Schmelzpunktes deutet dies auf eine teilweise Reaktion des Gemisches unterhalb des PCl_5 -Schmelzpunktes hin. Wurde das Gemisch einmal auf 160°C erhitzt, so tritt der Schmelzpunkt nicht mehr auf, ebenfalls ein Zeichen dafür, daß bereits ein großer Teil des Phosphorpentachlors reagiert hat. Das Gemisch beginnt bei $175,5^\circ\text{C}$ durchzureagieren. Hierauf ist der breite exotherme Vorgang im Thermogramm zurückzuführen. Die Reaktion erreicht ihren Höhepunkt bei etwa 225°C und ist bei 260°C beendet. Der Verlauf der Thermogramme ist bis 260°C unabhängig von den eingesetzten Molverhältnissen. Es treten nur geringfügige Veränderungen des PCl_5 -Schmelzpunktes auf. Die Ursache dafür sind die verschiedenen Einwagen an PCl_5 , die eine verschiedene Schmelzpunktserniedrigung zur Folge haben. Beim Molverhältnis 5:2 mit dem größten Anteil PCl_5 wird der Schmelzpunkt des PCl_5 bei 159°C gefunden. Die Ähnlichkeit der Thermogramme muß ihre Ursache in einem ähnlichen Reaktionsverlauf haben. Es ist daher zu vermuten, daß auch gleiche Reaktionsprodukte gebildet werden.

Für die präparative Untersuchung des Reaktionsverlaufes wurden PCl_5 -Fe-Gemische in Molverhältnissen PCl_5 :Fe von 1:1 bis 5:1 bei 225°C 18 Stunden im

Bombenrohr umgesetzt. Diese Temperatur wurde gewählt, weil sie dem Maximum der exothermen Reaktion im Thermogramm entsprach.

Es wurde festgestellt, daß bei größeren PCl_5 :Fe-Verhältnissen nach dem Abkühlen noch unumgesetztes PCl_5 und bei kleineren Verhältnissen unumgesetztes Eisen in der Ampulle zu finden war. Betrug das Verhältnis PCl_5 :Fe gerade 5:2, so war im Reaktionsgemisch weder Eisen noch PCl_5 nachzuweisen. Es entstand in jedem Falle ein festes gelbes Reaktionsprodukt, das nach der qualitativen Analyse Eisen, Phosphor und Chlor enthält.

Um einen ersten Anhaltspunkt über den Verlauf der Umsetzung zu erhalten, wurde das entstandene PCl_3 im Vakuum abdestilliert und ausgewogen. Außerdem wurde die Menge des gebildeten gelben Reaktionsproduktes bestimmt. Das Verhältnis der gebildeten Menge PCl_3 zur eingesetzten Eisenmenge konnte zur Klärung der Oxydationsstufe des Eisens in der entstandenen Verbindung herangezogen werden. Für die vollständige Oxydation des Eisens zu Fe^{2+} wäre das Verhältnis PCl_3 :Fe 1:1, bei der Oxydation zu Fe^{3+} dagegen 3:2. Wurden für die Reaktion 0,40 g Fe und 4,55 g PCl_5 (Molverhältnis 5:2) eingesetzt, so konnten 1,35 g PCl_3 sowie 2,50 g festes Reaktionsprodukt erhalten werden. Diese Ergebnisse sprechen für einen Reak-

tionsverlauf nach folgender Gleichung:



Die Analyse der Substanz ergab die folgenden Werte:

	Fe	Cl	P
gef.	14,91 %	76,73 %	7,82 %
ber. f. PFeCl_5	15,07 %	76,57 %	8,36 %

Auch bei höherer PCl_5 -Einwage wurde das gleiche Reaktionsprodukt erhalten. Beim Molverhältnis 5:1 konnte das folgende Analysenergebnis erhalten werden:

	Fe	Cl	P
gef.	15,02 %	76,44 %	7,98 %
ber. f. PFeCl_8	15,07 %	76,57 %	8,36 %

Zur weiteren Charakterisierung des Reaktionsproduktes wurde das Molekulargewicht in Sulfolan ⁴¹⁾ bestimmt. Unter der Annahme, daß die Verbindung in Sulfolan in $[\text{PCl}_4]^+$ und $[\text{FeCl}_4]^-$ dissoziiert, wurde aus der erhaltenen Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht zu 389 bestimmt. Das für PFeCl_8 theoretisch zu erwartende Molekulargewicht beträgt 370. Der Befund, daß die Verbindung in Sulfolan dissoziiert, steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren ³⁰⁾, die eine Dissoziation des PFeCl_8 in polaren Lösungsmitteln festgestellt hatten.

Als zusätzliches Charakteristikum des PFeCl_8 kann ein Thermogramm herangezogen werden.

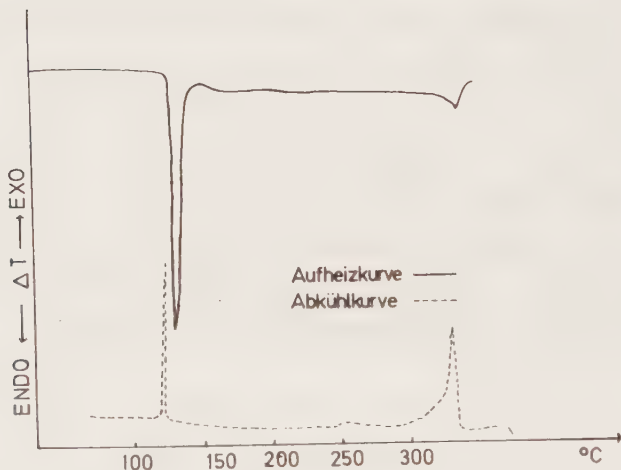


Abb. 5: Thermogramm des PFeCl_8

Im Bereich zwischen 20° und 340°C treten im Diagramm zwei reversible endotherme Vorgänge auf, der eine bei $129,5^{\circ}\text{C}$, der andere bei $134,5^{\circ}\text{C}$. Das Minimum bei $129,5^{\circ}\text{C}$ ist sehr scharf, und auch bei Gemischen von $[\text{PCl}_4]^+$ $[\text{FeCl}_4]^-$ mit anderen Substanzen bei der gleichen Temperatur zu finden. Da bei Gemischen keine Temperaturerniedrigung gefunden wird, kann dieser endotherme Vorgang nur von einer Modifikationsänderung der Verbindung hervorgerufen werden. Eine ähnliche Umwandlung ist für

$[\text{PCl}_4]^+[\text{AlCl}_4]^-$ bereits von O. JÜBERMANN ³⁶⁾ vermutet worden.

Dieser Umwandlungspunkt wurde auch bei $\text{FeCl}_3\text{-PCl}_5$ -Gemischen gefunden. Wie ein Thermogramm des Systems $\text{PCl}_5\text{-FeCl}_3$ zeigt, reagieren die Komponenten unter Bildung von PFeCl_8 miteinander, wie dies bereits bei BAUDRIMOND ^{27,28)} beschrieben ist. Die Reaktion ist exotherm und findet bei $107,5^\circ\text{C}$ statt. Man kann dies unschwer im Thermogramm an dem Auftreten eines irreversiblen Maximums bei $107,5^\circ\text{C}$ erkennen, welches unmittelbar vom reversiblen Umwandlungspunkt des PFeCl_8 gefolgt wird. Anschließend findet sich noch der Schmelzpunkt eines kleinen Überschusses PCl_5 .

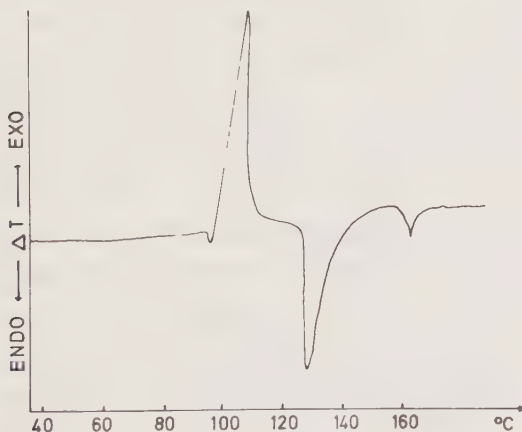


Abb. 6: Thermogramm des Systems $\text{PCl}_5\text{-FeCl}_3$

Im Anschluß an die Anfertigung des Thermogrammes wurde PFeCl_8 aus FeCl_3 und PCl_5 dargestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 110°C wurde die Verbindung nach einer Versuchsdauer von 4 Stunden erhalten. Die Analyse liefert folgendes Ergebnis:

	Fe	Cl	P
gef.	15,04 %	76,60 %	8,02 %
ber. f. PFeCl_8	15,07 %	76,57 %	8,36 %

Die Substanz zeigt den im Thermogramm des PFeCl_8 auftretenden Umwandlungspunkt bei $129,5^\circ\text{C}$. Eine weitere Identifizierung des Reaktionsproduktes wurde mit Hilfe einer Zählrohrdiffraktometeraufnahme vorgenommen. Unabhängig von der Darstellungsmethode zeigen alle Proben das gleiche Diagramm. Die d-Werte der Verbindungen sind im experimentellen Teil auf S. 50 zusammengestellt.

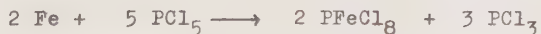
Ya. A. FIALKOV und Ya. B. BURJANOV ³⁰⁾ haben bei der Ermittlung des Schmelzdiagrammes für das System $\text{PCl}_5\text{-FeCl}_3$ keinen Umwandlungspunkt für das bei 50 Mol % FeCl_3 gefundene Dystektikum angegeben. Die Modifikationsänderung ist den Autoren wahrscheinlich entgangen. Das weniger gut ausgeprägte Minimum bei $334,5^\circ\text{C}$ kann dem Schmelzpunkt zugeordnet werden. Dieser wurde von E. BAUDRIMOND ^{27,28)} mit 95°C angegeben. Dieser Wert ist, wie die Ergebnisse von FIALKOV und BURJANOV sowie die eigene Erfahrung gezeigt hat, falsch. Die bei-

den russischen Autoren finden für das Schmelzdiagramm $\text{FeCl}_3\text{-PCl}_5$ ein Dystektikum mit 50 % FeCl_3 mit einer dystektischen Temperatur von 332°C . Der Grund für den von BAUDRIMOND zu tief gefundenen Schmelzpunkt liegt wohl daran, daß das verwendete Produkt bereits teilweise zersetzt war. Dies geht schon aus der Beschreibung der Verbindung als dunkelbraune, fast schwarze Substanz hervor.

$[\text{PCl}_4]^+[\text{FeCl}_4]^-$ ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und liefert bei der Einwirkung von Wasser dunkelbraune, zerfließende Produkte.

Im Thermogramm besser zu erkennen ist der Erstarrungspunkt des Komplexes. Er ist scharf und liegt mit $332,5^\circ\text{C}$ nahe an dem von FIALKOV und BUR'JANOV gefundenen Temperaturwert. Es ist daher anzunehmen, daß die beiden Autoren nicht den Schmelzpunkt sondern den Erstarrungspunkt gemessen haben. Eine genaue Beschreibung der von ihnen verwendeten Methode zur Temperaturmessung wird nicht angegeben ³⁰⁾.

Auch bei großen Eisenüberschüssen wurde bei der Chlorierung mit PCl_5 in keinem Fall, wie von GOLDSCHMIDT angegeben, FeCl_2 oder FeCl_3 gebildet. Das Molverhältnis von entstandenem PCl_3 zu eingesetztem PCl_5 betrug immer ungefähr 0,62, entsprechend der Reaktionsgleichung



Die Thermogramme der von PCl_3 befreiten Reaktionsprodukte sind mit dem des PFeCl_8 bis 240°C vollkommen identisch, zeigen also nur den Umwandlungspunkt des PFeCl_8 bei $129,5^\circ\text{C}$. Eine Analyse des Reaktionsproduktes war nicht möglich, da es nicht gelang, das unumgesetzte Eisen abzutrennen. Das PFeCl_8 wird von Wasser hydrolysiert, die entstehende HCl löst das metallische Eisen in beträchtlichem Maße auf. Mit Hilfe von Zählrohrdiffraktometeraufnahmen konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsprodukte Gemische aus metallischem Eisen mit PFeCl_8 sind.

Wie aus den beschriebenen Ergebnissen hervorgeht, entsteht bei der Reaktion von Fe mit PCl_5 bei Temperaturen unterhalb 225°C immer PFeCl_8 und PCl_3 . Ist das Einwaageverhältnis kleiner als 5:2, so bleibt daneben immer noch unumgesetztes Eisen zurück. Die Thermogramme dieser PFeCl_8 -Fe-Gemische sollten Aufschluß darüber geben, ob und bei welcher Temperatur FeCl_2 bzw. FeCl_3 gebildet werden können.

Die beiden Thermogramme zeigen, daß Eisen mit PFeCl_8 bei 264°C zu reagieren beginnt.

Wird die Reaktion bei 270°C in präparativem Maßstab durchgeführt, so werden braune, phosphorhaltige Produkte erhalten. Bei einer Temperatursteigerung auf 360°C blieb die Substanz phosphorhaltig, auch durch chemischen Transport konnten aus dem Reaktionsgemisch keine Eisenchloride gewonnen werden.

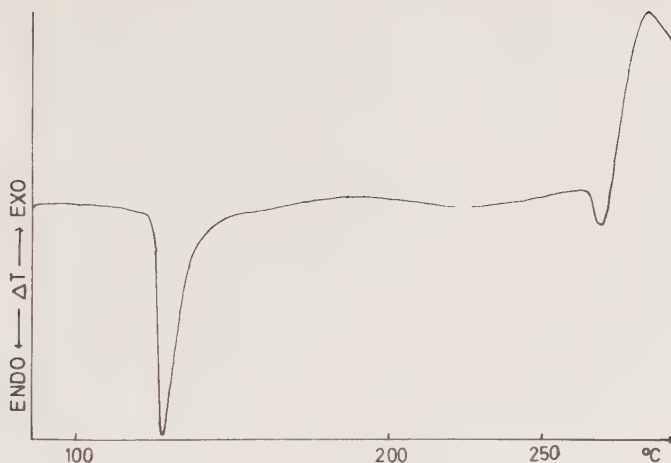


Abb. 7: Thermogramm einer Mischung aus Fe und PFeCl_8

Im Gegensatz zu älteren Literaturangaben ^{19,20,27,28)} erscheint es nicht möglich, durch Umsetzung von PCl_5 mit Eisen FeCl_3 oder FeCl_2 herzustellen.

241. Verhalten von FeCl_3 gegenüber PCl_3

Bei allen bisher beschriebenen Reaktionen des Eisens mit PCl_5 ist außer PFeCl_8 immer nur PCl_3 erhalten worden. Die Bildung einer dem von P. MAUMER ¹⁾ gefundenen $\text{OsCl}_3 \cdot \text{PCl}_3$ analogen Eisenverbindung ist nicht beobachtet worden. Es wäre möglich, daß ein Addukt des Eisen(III)chlorids mit PCl_3 nur deshalb nicht auftritt,

weil bei den, für die durchgeführten Versuche eingehaltenen Bedingungen PFeCl_8 stabiler ist und daher bevorzugt gebildet wird. Um eine solche Konkurrenzreaktion auszuschalten, wurde PCl_3 mit FeCl_3 im Bombenrohr im Molverhältnis 2:1 umgesetzt. Das FeCl_3 löste sich im PCl_3 nicht vollständig auf. Die erhaltene Lösung war dunkelgrün und wurde während eines Tages beim Erhitzen auf 180°C glatt entfärbt. Nach dieser Zeit hatte sich alles FeCl_3 in eine gelbliche Substanz umgewandelt. Nach Entfernung des überschüssigen PCl_3 ergab die Analyse folgende Werte:

	Fe	Cl	P
gef.	26,81 %	68,09 %	5,04 %
ber. f. $\text{Fe}_3\text{PCl}_{12}$	26,81 %	68,23 %	4,96 %

Das Atomverhältnis $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{P}$ betrug 2,95:11,8:1. Somit könnte das Produkt ein Komplex des FeCl_3 mit PCl_3 der Zusammensetzung $3 \text{FeCl}_3 \cdot \text{PCl}_3$ sein.

Ein Versuch, durch Leitfähigkeitstitration von Lösungen des FeCl_3 und PCl_3 in Acetonitril Aufschluß über die Reaktion zu erhalten, blieb erfolglos. Wahrscheinlich reagieren die beiden Verbindungen nicht schnell genug miteinander, um bei der Titration einen Effekt beobachten zu können. Die Leitfähigkeitskurve zeigt keine Unstetigkeiten. Bei der Zugabe von FeCl_3 -Lösung zur PCl_3 -Lösung steigt die Leitfähigkeit langsam an, während bei

umgekehrtem Vorgehen keine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit zu bemerken ist.

Im IR-Spektrum der Substanz finden sich Banden, die dem $[\text{PCl}_4]^+$ und dem $[\text{FeCl}_4]^-$ zugeordnet werden können. Das legt den Verdacht nahe, daß in einer Redoxreaktion entweder PFeCl_8 entstanden ist oder daß ein mehrkerniges Anion, etwa $[\text{Fe}_3\text{Cl}_8]^-$ neben dem $[\text{PCl}_4]^+$ vorliegt. Im Fall der Bildung von PFeCl_8 muß als weiteres Reaktionsprodukt FeCl_2 entstanden sein. Tatsächlich zeigt eine Diffraktometeraufnahme sowohl Reflexe des PFeCl_8 als auch des FeCl_2 .

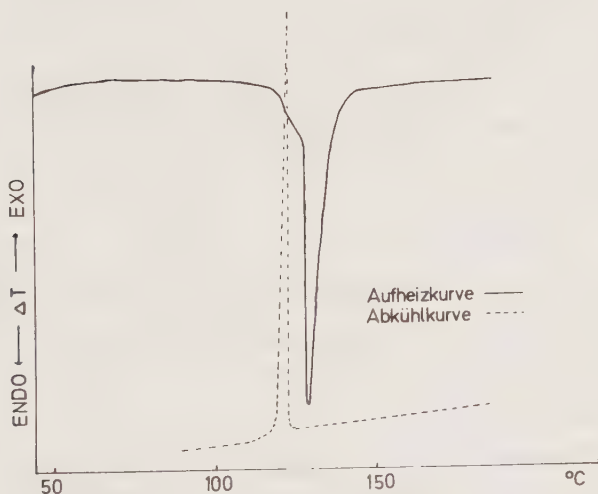


Abb. 8: Thermogramm des $\text{PFe}_3\text{Cl}_{12}$

Auch aus dem Auftreten des Umwandlungspunktes des $\text{PF}e\text{Cl}_8$ im Thermogramm konnte eindeutig auf das Vorliegen von $\text{PF}e\text{Cl}_8$ im Gemisch geschlossen werden.

25. Strukturuntersuchungen an der Verbindung $\text{PF}e\text{Cl}_8$ mit Hilfe des Mößbauer-Effekts

25.1. Theoretische Grundlagen

Der im Jahre 1958 entdeckte Mößbauer-Effekt ^{42,43)} beruht auf der Resonanzabsorption "rückstoßfreier" γ -Strahlung durch Atomkerne. Die von den angeregten Kernen ausgesandte γ -Strahlung liefert eine Linie mit Lorentz-Form. Die Intensität I der Strahlung in Abhängigkeit von der Frequenz folgt der Gleichung ⁴⁴⁾

$$I(\omega) \sim [(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2]^{-1}$$

$\Gamma = \hbar/\tau$ = natürliche Linienbreite, τ = mittlere Lebensdauer des angeregten Kernzustandes, ω = Energie der Strahlung.

Beim ^{57}Fe beträgt die Energie des ersten angeregten Zustandes $\omega_0 = 14,4 \text{ keV}$. kann aus der Halbwertszeit $T_{1/2}$ des angeregten Zustandes mit Hilfe der Heisenberg'schen Unschärferelation $\hbar = \Gamma\tau$ berechnet werden. Beim ^{57}Fe

ist die natürliche Linienbreite mit $\Gamma = 4,6 \cdot 10^{-9}$ eV relativ gering. Gemessen wird beim Mößbauer-Effekt die Schwächung der ausgesandten γ -Strahlung durch Resonanzabsorption im zu untersuchenden Absorber.

Lage und Struktur der Resonanzlinie im Spektrum ist vom Bindungszustand der Kerne in Quelle und Absorber abhängig. Trifft die γ -Strahlung der ruhenden Quelle auf einen ruhenden Absorber, so wird sie von diesem nur dann absorbiert, wenn beide Materialien identische Kerne enthalten. Identische Kerne besitzen gleiche Oxydationsstufe, gleiche Liganden und gleiche Koordinationszahl. Unterscheiden sich dagegen die Kerne von Quelle und Absorber, so ist für die Resonanzabsorption eine andere Energie, als die von der Quelle emittierte notwendig. Durch Relativbewegung von Quelle gegen Absorber wird, wegen des auftretenden Doppler-Effektes, die Energie der emittierten γ -Strahlung verändert. Eine Geschwindigkeit von $\pm 0,1 \text{ mm sec}^{-1}$ bewirkt beim ^{57}Fe eine Änderung der γ -Energie um $\pm 4,8 \cdot 10^{-9}$ eV, also etwa um eine Linienbreite von $4,6 \cdot 10^{-9}$ eV. Bei geeigneter Geschwindigkeit kann die Energie so verändert werden, daß trotz anderer Umgebung und Oxydationsstufe der Kerne im Absorber wieder Resonanzabsorption eintreten kann.

Folgende Effekte lassen sich bei den Spektren beobachten:

- A. Chemische Verschiebung
- B. Quadrupolaufspaltung
- C. Magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung

Der Grund für die Chemische Verschiebung ist die Tatsache, daß die Aufspaltung der Kernenergieniveaus sehr von der Umgebung der Kerne abhängt. Der Kern ist in Wirklichkeit kein punktförmiges Gebilde, sondern besitzt einen Radius R , welcher sich im angeregten Zustand R_a vom Grundzustand R_g um den Betrag $\delta R = R_a - R_g$ unterscheidet. Die Verschiebung kann näherungsweise durch die Beziehung ⁴⁵⁾

$$\delta = \text{const } \delta R / R \delta |\psi_s(0)|^2$$

ausgedrückt werden. Hierbei bedeutet $\delta |\psi_s(0)|^2$ die Änderung der s-Elektronendichte am Kernort des ⁵⁷Fe beim Übergang von Quelle zum Absorber.

Bei den Eisenverbindungen ist R_a größer als R_g und somit $\delta R / R$ größer Null. Mit wachsender s-Elektronendichte am Ort der Absorberkerne, also mit zunehmendem $|\psi_s(0)|^2$ wird beim Eisen die Mößbauer-Linie nach negativen Geschwindigkeiten verschoben.

Die bei der Kern- γ -Resonanz auftretende Verschiebung ist eine lineare Funktion der s-Elektronendichte am Kernort ⁴⁶). Beim ⁵⁷Fe wird $|\psi_s(0)|^2$ des Absorbers durch die 3s- und 4s-Elektrone bestimmt. Der Beitrag innerer Schalen ist weitgehend unabhängig von der Elektronenkonfiguration der äußeren Schalen.

Obwohl die ψ -Funktionen der d-Orbitale bei $r = 0$ einen Knotenpunkt besitzen, und man daher keinen Einfluß der d-Elektronen auf die Elektronendichte am Kernort vermuten könnte, sind beim ⁵⁷Fe gerade die d-Elektronen für die Unterschiede in der Verschiebung verantwortlich. Der Grund dafür ist die Abschirmung der Kernladung durch die d-Elektronen ⁴⁷).

Mit steigender Oxydationsstufe nimmt bei den Eisenverbindungen die Zahl der d-Elektronen ab und die s-Elektronen werden geringer abgeschirmt, so daß $|\psi_s(0)|^2$ zunimmt. Mit wachsender Oxydationsstufe ist daher eine geringere Verschiebung der Mößbauer-Linie gegen die Quelle verbunden. Es ist üblich, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als Bezugssubstanz zur Festlegung des Nullpunktes der Verschiebung zu wählen, da diese Verbindung eine besonders hohe s-Elektronendichte am ⁵⁷Fe-Kernort besitzt. Abb. 9 zeigt die Verschiebungen einiger Eisenverbindungen gegen $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als Bezugssubstanz.

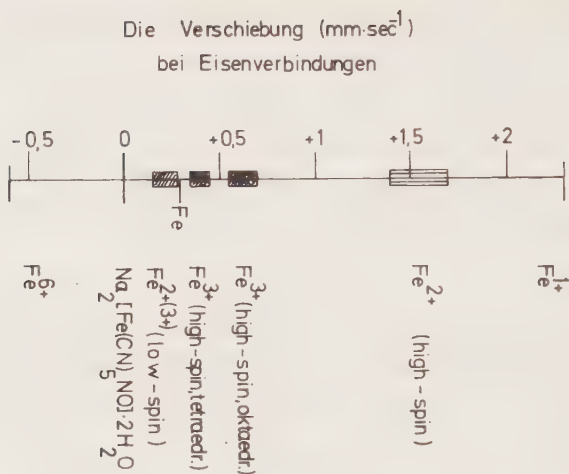


Abb. 9: Verschiebung verschiedener Eisenverbindungen

Aus Abb. 9 ist zu entnehmen, daß low-spin-Komplexe gegenüber high-spin-Komplexen unterschiedliche Verschiebungen zeigen. Bei low-spin-Komplexen kann zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} nicht mit Sicherheit unterschieden werden. Von R. G. SHULMANN und S. SUGANO ⁴⁸⁾ wurde gezeigt, daß dieser Effekt auf die π -Bindungsstärke der Liganden zurückgeführt werden kann. Durch Rückbindung wird die Elektronendichte in der d-Orbitalen erniedrigt und damit die s-Elektronendichte am Kernort vergrößert. Die durch die Rückbindung hervorgerufenen Verschiebungen sind mit denen durch unterschiedliche Oxydationsstufen verursachten vergleichbar.

Bei high-spin-Komplexen des Eisens ohne nennenswerte Rückbindung bewirken die Liganden entsprechend ihrer Ligandenfeldstärke unterschiedliche s-Elektronendichten am ^{57}Fe -Kern. Mit steigender Ligandenfeldstärke wird die s-Elektronendichte am Kernort verringert, entsprechend einer größeren Verschiebung gegen $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Wegen der größeren Zahl von Liganden bei den oktaedrischen Komplexen ist die chemische Verschiebung um ungefähr $0,2 \text{ mm sec}^{-1}$ größer als bei tetraedrischer Umgebung.

In manchen Fällen wird beim Eisen eine Aufspaltung der Resonanzlinie beobachtet obwohl die Kerne des Absorbers untereinander gleich sind. Dieser als Quadrupolaufspaltung bezeichnete Effekt ist auf die Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes Q mit am Kern vorhandenen elektrischen Feldgradienten q zurückzuführen.

Ein Kernquadrupolmoment liegt bei den Kernen vor, deren Kernspin I größer als $1/2$ ist. Beim ^{57}Fe ist im Grundzustand $I = 1/2$ und im angeregten Zustand $I = 3/2$, daher ist Q immer von Null verschieden, und bei von Null verschiedenen elektrischen Feldgradienten wird beim Eisen eine Aufspaltung der Mößbauer-Linie gefunden.

Für die Energie der Niveaus gilt nach V. I. GOLDANSKI ⁴⁹⁾ die folgende Beziehung:

$$E = Q \cdot q \cdot e \cdot \frac{3 \frac{m^2}{4} - I(I-1)}{4 I (2I-1)}$$

e = Elementarladung, I = Kernspin, m = magnetische Quantenzahl.

Für $I = 1/2$ ist E nicht definiert, daher wird nur der angeregte Zustand aufgespalten und man erhält ein Dublett. Die Ursache für den Feldgradienten q ist die Konfiguration der d -Elektronen einerseits und die Art und Anordnung der Liganden andererseits.

Für Übergangsmetallionen der Elektronenkonfiguration d^n mit $n = 4, 5, 6$ und 7 sind low- und high-spin-Anordnungen möglich.

Beim Fe^{2+} mit d^6 -Konfiguration bestehen im oktaedrischen Ligandenfeld die Anordnungsmöglichkeiten $t_{2g}^6 e_g^0$ (low-spin) und $t_{2g}^4 e_g^2$ (high-spin). Die low-spin-Anordnung besitzt Kugelsymmetrie, da alle t_{2g} -Orbitale völlig besetzt sind. Eine Aufspaltung der Mößbauer-Linie kann in diesem Fall nur von der Asymmetrie des Ligandenfeldes hervorgerufen werden. So zeigt z.B. das $K_4[Fe(CN)_6]$ keine Aufspaltung, wogegen die Resonanzlinie des $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$ zu einem Dublett aufgespalten ist.

Im tetraedrischen Ligandenfeld zeigt die high-spin-Anordnung ($e_g^3 t_{2g}^3$) ebenfalls Aufspaltung zu einem Dublett, da die Anordnung keine Kugelsymmetrie besitzt.

Die beiden e_g -Orbitale sind durch den Jahn-Teller-Effekt aufgespalten. Da mit steigender Temperatur die Besetzungswahrscheinlichkeit des energetisch höheren

d_{z^2} -Orbitals zunimmt, ist die Quadrupolaufspaltung stark temperaturabhängig. Beim $[\text{FeCl}_4]^{--}$ -Ion im $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{FeCl}_4]$ wurde von T. C. GIBB und N. N. GREENWOOD ⁵⁰⁾ diese Temperaturabhängigkeit zur Ermittlung der Energie der Jahn-Teller-Aufspaltung ⁵⁰⁾ verwendet.

Beim Fe^{3+} mit d^5 -Konfiguration bestehen im oktaedrischen Ligandenfeld die Anordnungsmöglichkeiten $t_{2g}^5 e_g^0$ (low-spin) und $t_{2g}^3 e_g^2$ (high-spin). Die low-spin-Anordnung zeigt wegen der Abweichung von der Kugelsymmetrie immer eine Quadrupolaufspaltung, wie z.B. beim $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, wogegen des $[\text{FeF}_6]^{--}$ mit der high-spin-Anordnung eine einzelne Linie zeigt ⁵¹⁾.

Neben der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung findet sich noch eine dritte Art der Wechselwirkung, die magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung, welche die Gestalt der Mößbauer-Spektren beeinflußt. Sie wird beobachtet, wenn am Ort des ^{57}Fe -Kernes ein Magnetfeld H vorliegt. Hierbei werden sowohl der Grundzustand als auch der angeregte Zustand $(2I + 1)$ -fach aufgespalten. Die Energie der hierdurch erhaltenen Niveaus ⁴⁵⁾ ist gegeben durch:

$$E = - \mu \frac{H m}{I}$$

μ = Kernmoment

Bei Eisen mit $I = 1/2$ bzw. $3/2$ wird der Grundzustand zweifach und der angeregte Zustand vierfach aufgespalten. Mit der für die Übergänge gültigen Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$ erhält man beim ^{57}Fe 6 Linien, deren paarweiser Abstand proportional zum Magnetfeld am Kernort ist. Beim metallischen Eisen, welches als Eichsubstanz zur Bestimmung innerer Felder verwendet wird, beträgt der Abstand der äußersten Linien $10,66 \text{ mm sec}^{-1}$. Das entspricht einem Magnetfeld von 330 K Oe .

252. Das Mößbauer-Spektrum des PFeCl_8

Die Mößbauer-Spektren des PFeCl_8 bei 295°K und $4,2^\circ\text{K}$

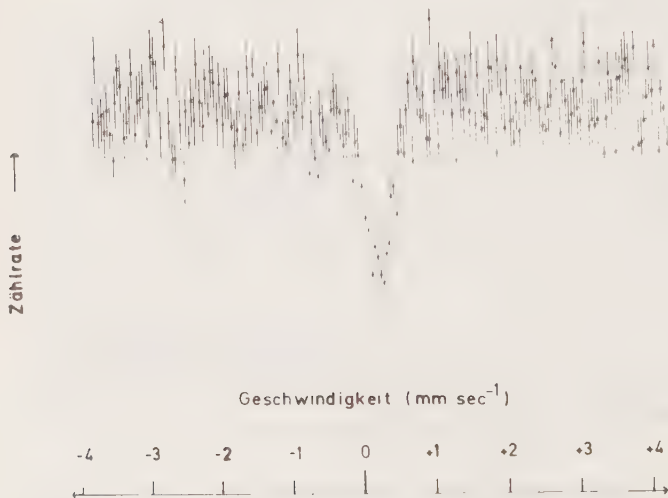


Abb. 10: Mößbauer-Spektrum des PFeCl_8 bei 295°K

sind in den Abbildungen 10 und 11 wiedergegeben. Zur Umrechnung der dort angegebenen Verschiebung gegen die Quelle auf das üblicherweise verwendete $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sind bei Abb. 10 (295°K) $0,126 \text{ mm sec}^{-1}$ und bei Abb. 11 ($4,2^\circ\text{K}$) $0,487 \text{ mm sec}^{-1}$ zu addieren, da verschiedene Strahlungsquellen verwendet wurden (siehe Experimenteller Teil).

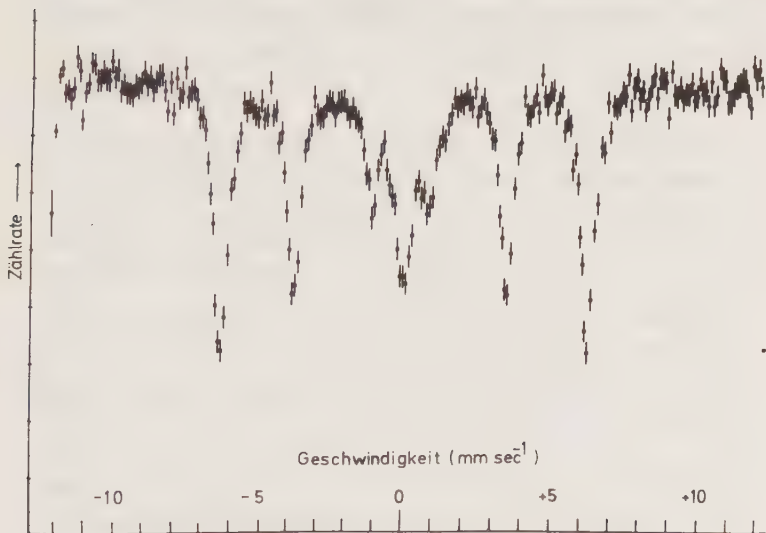


Abb. 11: Mößbauer-Spektrum des PFeCl_3 bei $4,2^\circ\text{K}$

Das Spektrum bei 295°K zeigt eine Einzellinie bei $0,43 \text{ mm sec}^{-1}$. Die Halbwertsbreite der Quelle betrug $0,404 \text{ mm sec}^{-1}$, während die Linienbreite des PFeCl_3 um den Faktor 0,15 größer ist. Die Linienverbreiterung kann darauf zurückgeführt werden, daß sich zwei durch eine

geringe Quadrupolaufspaltung entstandene Linien überlagert haben. Jede der Linien besitzt die Halbwertsbreite der Quelle. Deshalb kann aus der Linienverbreiterung die Quadrupolaufspaltung abgeschätzt werden. Im vorliegenden Fall ergibt sich eine Aufspaltung von $0,13 \text{ mm sec}^{-1}$. Das Spektrum bei 295°K zeigt eine Einzellinie bei $0,43 \text{ mm sec}^{-1}$. Die Halbwertsbreite der Quelle betrug $0,404 \text{ mm sec}^{-1}$, während die Linienbreite des PFeCl_8 um den Faktor $0,15$ größer ist.

Das PFeCl_8 zeigt bei $4,2^\circ\text{K}$ ein Sechslinienspektrum; die zusätzliche Linie wird von geringen paramagnetischen Verunreinigungen, die durch Zersetzung entstehen können, verursacht. Ihre Intensität ist im Vergleich zu der der restlichen 6 Linien gering. Die Mitte des Sechslinienspektrums zeigt eine Verschiebung von $0,44 \text{ mm sec}^{-1}$. Der Schwerpunkt der beiden äußeren Linien fällt mit dem der inneren Linienpaare nicht zusammen. Aus dem Abstand der Schwerpunkte der äußeren und der mittleren Linien wurde die Quadrupolaufspaltung von $0,18 \text{ mm sec}^{-1}$ bestimmt.

Der Abstand der äußersten Linien entspricht einem magnetischen Feld am Kernort von 361 K Oe .

Die Spektren sind unter Annahme einer annähernd tetraedrischen Umgebung des Eisens durch die Cl-Liganden und der Elektronenkonfiguration $e_g^2 t_{2g}^3$ zu deuten.

Die Verschiebung bei 295°K ($0,43 \text{ mm sec}^{-1}$) und bei $4,2^\circ\text{K}$ ($0,44 \text{ mm sec}^{-1}$) stimmt mit den von anderen Autoren ^{51,52,55} an verschiedenen Tetrachloroferraten mit $0,39 - 0,47$

mm sec⁻¹ bestimmten Werten sehr gut überein.

Für die Quadrupolaufspaltung des FeCl_4^- -Ions wurde von J. DANON ⁵¹⁾ ein Wert von 0,30 mm sec⁻¹ angegeben. Beim PFeCl_3 wurden 0,13 mm sec⁻¹ (295°K) bzw. 0,18 mm sec⁻¹ (4,2°K) gefunden. Die Werte können nicht miteinander verglichen werden, da die Quadrupolaufspaltung von der Größe des elektrischen Feldgradienten abhängt, welcher sich seinerseits mit der Größe der Verzerrung des Tetraeders aus Cl-Liganden ändert.

26. Reaktionen des Kobalts mit Phosphorpentachlorid

Umsetzungen des Kobalts mit PCl_5 sind bisher nicht beschrieben worden. Wie gemeinsame Versuche mit R. MESSEKER gezeigt haben ⁵⁴⁾, entsteht bei Reaktionen zwischen Kobalt und Phosphorpentachlorid im Molverhältnis 1:1 bei 220°C CoCl_2 . Dieses ist jedoch mit einem schwarzen, in Wasser unlöslichen Produkt verunreinigt.

Das Thermogramm des Systems PCl_5 -Co zeigt außer den auf PCl_5 zurückzuführenden Effekten bei 110°C und 160,5°C ein breites Maximum oberhalb 200°C. Dieses ist auf eine exotherme Reaktion der beiden Komponenten zurückzuführen, welche bereits bei 177°C einsetzt. Wird die Temperatur auf 197°C gesteigert, so wird die Reaktion so heftig, daß eine Aufzeichnung mit der Differential-Thermoanalyse nicht möglich ist. Bei einer Einwaage von ungefähr 70 - 80 mg Substanzgemisch wurde eine spontane Erhitzung des 320 g schweren Kupferblocks, in dem die Reaktion durch-

geführt wurde, um 100°C beobachtet. Der Effekt einer derart starken Überhitzung zeigt, daß kontrollierte Reaktionen bei Temperaturen über 190°C nicht durchgeführt werden können. Bei größeren Einwaagen wären die Messungen der Temperaturverhältnisse sicherlich nicht zu reproduzieren.

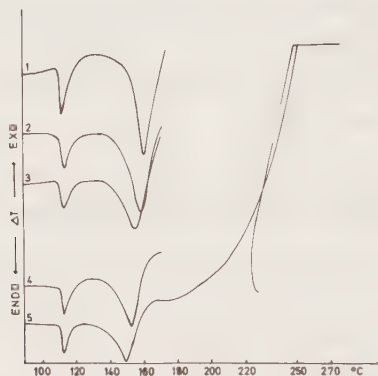


Abb. 12: Thermogramme eines mehrfach aufgeheizten PCl_5 -Co-Gemisches

Die Numerierung entspricht der Reihenfolge der Aufheizung.

Die Thermogramme in Abb. 12 stammen von einer Probe aus PCl_5 und Co, welche hintereinander viermal auf 170°C erhitzt wurde. Die Erniedrigung des PCl_5 -Schmelzpunktes läßt erkennen, daß die Reaktion bereits bei 170°C rasch abläuft. Die fünfte Kurve zeigt den Verlauf des Aufheizvorganges bis zur Beendigung der Reaktion. Deutlich ist auch hier zu erkennen, wie rasch die Temperatur ab

197°C ansteigt. Die Ergebnisse der Differential-Thermoanalyse zeigen, daß PCl_5 mit Kobalt bereits bei 170°C so rasch reagiert, daß sich eine Umsetzung in diesem Temperaturbereich durchführen läßt.

In einem Versuch wurden 3,9 g PCl_5 mit 1,1 g Co (Molverhältnis 1:1) bei 180°C im Bombenrohr zur Reaktion gebracht. Nach 25 Stunden war ein festes, blaues Reaktionsprodukt entstanden; es konnten 2,3 g PCl_3 aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Bei völliger Oxydation des Metalls zu CoCl_2 wären 2,6 g PCl_3 zu erwarten gewesen, es kann daher auf einen nahezu quantitativen Verlauf der Reaktion geschlossen werden. Metallisches Kobalt war in Debye-Scherrer-Aufnahmen des Reaktionsproduktes nicht mehr feststellbar. Zwar ist bei der Reaktion weniger als die zu erwartende Menge PCl_3 entstanden, trotzdem ist die Differenz zu gering, um daraus auf eine Adduktbildung schließen zu können. CoCl_2 bildet ein Schichtengitter, zwischen dessen Schichten PCl_3 eingelagert werden kann. Qualitativ war im Reaktionsprodukt Phosphor nachweisbar. Da das Phosphorhalogenid nicht durch Erhitzen im Vakuum zu entfernen war, wurde die Substanz durch Sublimation im Hochvakuum (10^{-4} Torr) bei 650°C gereinigt. Nach Beendigung der Sublimation waren neben geringen PCl_3 -Mengen phosphorfreie Kristallblättchen von CoCl_2 entstanden. Eine Analyse ergab folgende Werte:

	Co	Cl
gef.	45,39 %	54,62 %
ber. f. CoCl_2	45,22 %	54,78 %

Bei Umsetzungen von Co-Metall mit PCl_5 konnte keine Adduktbildung mit PCl_5 oder PCl_3 beobachtet werden. Auch bei einem größeren PCl_5 -Überschuß wurde stets CoCl_2 gebildet, der Überschuß an PCl_5 blieb unverändert im Reaktionsgemisch zurück. Offensichtlich ist die Gitterenergie des im CdCl_2 -Typ kristallisierenden CoCl_2 zu groß, um die Bildung stabiler PCl_5 - bzw. PCl_3 -Addukte zu ermöglichen.

27. Umsetzungen von Nickel mit Phosphorpentachlorid

Beim Erhitzen von Ni- PCl_5 -Gemischen ist im Thermogramm der Beginn der Reaktion bei 245°C zu beobachten. Das Maximum der Reaktion befindet sich bei 340°C .

Nach vier Tagen wurde bei der Umsetzung von Nickel mit PCl_5 bei 180°C im Bombenrohr vollständige Oxydation des Metalles festgestellt. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde durch Erhitzen im Vakuum auf 80°C vollständig vom PCl_3 befreit. Debye-Aufnahmen zeigten das Vorliegen des NiCl_2 ; Linien des Metalls waren nicht mehr zu erkennen. Die Analyse ergab folgende Werte:

	Ni	Cl
gef.	45,49 %	54,90 %
ber. f. NiCl_2	45,30 %	54,70 %

Auch bei den Reaktionen des Nickels mit PCl_5 konnte in keinem Fall eine Adduktbildung mit PCl_3 bzw. PCl_5 beobachtet werden.

28. Reaktionen des Cadmiums mit PCl_5

Nach BAUDRIMOND ²⁸⁾ läßt sich metallisches Cadmium mit PCl_5 auch durch tagelanges Erhitzen nicht zur Reaktion bringen. Das ist umso überraschender, da metallisches Cadmium mit Chlorgas außerordentlich heftig ⁵⁶⁾ reagiert.

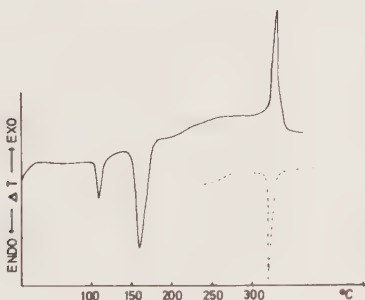


Abb. 13: Thermogramm des Systems PCl_5 -Cd —————
Thermogramm des Metalls -----

In den Thermogrammen des Systems PCl_5 -Cd wird bei 328°C ein scharfes, sehr stark ausgeprägtes Maximum gefunden, welches der exothermen Reaktion des Cadmiums mit Phosphorpentachlorid entspricht. Der bei 320°C liegende Schmelzpunkt des Metalls wird im Thermogramm nicht beobachtet. Offensichtlich beginnt die Reaktion

der beiden Komponenten bereits bei der Schmelztemperatur des Cd, so daß die Reaktionswärme die Schmelzwärme des Metalls überkompensiert.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktion wurden Gemische von PCl_5 und Cadmiummetall in verschiedenen Molverhältnissen 24 Stunden bei 350°C umgesetzt. Die Reaktionstemperatur oberhalb des Maximums im Thermogramm wurde gewählt, da hier mit Sicherheit eine vollständige Umsetzung zu erwarten war. Das erhaltene weiße Reaktionsprodukt war durch Erhitzen auf 80°C im Vakuum (0,1 Torr) nicht vollständig von Phosphorhalogeniden zu befreien. Die Guinier-Aufnahmen ergaben, daß sich bei dieser Reaktion CdCl_2 gebildet hatte, in dessen Schichtengitter noch geringe Mengen Phosphorhalogenid eingelagert waren. Durch Destillation im Hochvakuum (10^{-4} Torr) konnte das CdCl_2 von den eingelagerten Phosphorhalogeniden befreit werden. Die Analyse ergab:

	Cd	Cl
gef.	61,45 %	38,89 %
ber. f. CdCl_2	61,32 %	38,68 %

Ein Addukt der Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 \cdot \text{PCl}_5$, wie es von W. L. GROENEVELD ³¹⁾ aus Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen postuliert worden ist, konnte in keinem Fall isoliert werden.

29. IR- und UV-Spektren der Metallchlorid- PCl_5 -Addukte

IR-Spektren

Das Spektrum des Cr-PCrCl_8 -Gemisches zeigt die folgenden Banden:

Bandenlage cm^{-1}	Zuordnung	Literatur
671		
653		58,61)
645		
590	$\nu_{\text{asym.}} \text{ P-Cl}$	57,58)
391		
366		
348		
288		

Beim PFeCl_8 treten die folgenden Banden auf:

Bandenlage cm^{-1}	Zuordnung	Literatur
248	$\delta_{\text{asym.}} \text{ P-Cl}$	57,60,61)
258		
340	$\nu_{\text{sym.}} \text{ Fe-Cl}$	59)
380	$\nu_{\text{asym.}} \text{ Fe-Cl}$	59)
590	$\nu_{\text{asym.}} \text{ P-Cl}$	58)
630		57,60)
654		58,61)

Die Spektren des PFeCl_8 zeigen eine aufgespaltene Bande bei 250 cm^{-1} , die der asymmetrischen $[\text{PCl}_4]^+$ Deformationsschwingung zukommt. Die Aufspaltung dieser Bande, die von H. GERDING ⁵⁷⁾ bei 244 cm^{-1} gefunden wurde, dürfte ihre Ursache in einer nicht völlig symmetrischen Anordnung der Chloratome im $[\text{PCl}_4]^+$ haben. Die bei 590 cm^{-1} liegende starke Bande kommt der asymmetrischen $[\text{PCl}_4]^+$ -Valenzschwingung zu, welche T. C. WADDINGTON ⁵⁸⁾ mit 584 cm^{-1} angibt. Auf Grund der nicht ideal tetraedrischen Anordnung der Chloratome im $[\text{PCl}_4]^+$ dürfte auch die Ramanaktive Schwingung des $[\text{PCl}_4]^+$, die von GERDING ⁵⁷⁾ mit 627 cm^{-1} angegeben wird, auftreten. Sie entspricht der bei 630 cm^{-1} liegenden schwachen Bande. Die bei 654 cm^{-1} liegende schwache Bande kann ebenfalls dem $[\text{PCl}_4]^+$ zugeordnet werden ^{58,61)}.

Vom $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion ist die symmetrische Valenzschwingung $\nu_1\text{ sym}$, bei 340 cm^{-1} zu erkennen. Sie wurde von L. A. WOODWARD ⁵⁹⁾ bei 330 cm^{-1} gefunden. Die asymmetrische tetraedrische Valenzschwingung des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions, $\nu_3\text{ asym}$, kann der verbreiterten Bande bei 380 cm^{-1} zugeordnet werden, die in der Literatur mit 385 cm^{-1} angegeben wird ⁵⁹⁾. $\nu_1\text{ sym}$ und $\nu_3\text{ asym}$ liegen näher beieinander als in der Literatur angegeben. Außerdem ist $\nu_3\text{ asym}$ stark verbreitert, was wohl auf eine Verzerrung des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Tetraeders zurückzuführen ist, welche schon

bei der Diskussion der Quadrupolaufspaltung der Mößbauer-Spektren gefunden wurde.

Die IR-Spektren zeigen, daß im PFeCl_8 $[\text{PCl}_4]^+$ und $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen vorliegen, deren Chloratome jedoch nicht der Anordnung regulärer Tetraeder entsprechen.

Das Spektrum des Gemisches $2 \text{ FeCl}_2/\text{PFeCl}_8$ zeigt Banden, die das PFeCl_8 erkennen lassen:

Bandenlage cm^{-1}	Zuordnung	Literatur
254	δ P-Cl asym.	57,60,61)
336	ν Fe-Cl sym.	59)
385	ν Fe-Cl asym.	59)
589	ν P-Cl asym.	58)

Die Banden bei 254 cm^{-1} und 584 cm^{-1} können der asymmetrischen P-Cl Deformationsschwingung bzw. der asymmetrischen P-Cl Valenzschwingung zugeordnet werden ^{57,58)}. Zum $[\text{FeCl}_4]^-$ gehören die Banden bei 336 cm^{-1} (ν_1 sym. Fe-Cl Valenzschwingung) und 385 cm^{-1} (ν_3 asym. Fe-Cl Valenzschwingung) ⁵⁹⁾.

UV-Spektren

Das PCrCl_3 löst sich in geringem Maße in Sulfolan. Die im UV-Spektrum bei $230 \text{ m } \mu$, $525 \text{ m } \mu$ und $740 \text{ m } \mu$ auftretenden Banden können zur Charakterisierung herangezogen werden.

Das UV-Spektrum des in MeCN gelösten PFeCl_8 zeigt die für das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion charakteristischen Banden ^{62,63,64}), welche Redox-Übergängen zugeschrieben werden.

Lage der Banden m μ	Zuordnung	Literatur
241	Redoxbande des $[\text{FeCl}_4]^-$	62,63)
315	Redoxbande des $[\text{FeCl}_4]^-$	62,63)
361	Redoxbande des $[\text{FeCl}_4]^-$	62,63)

3. Experimenteller Teil

31. Darstellung der Chloride und der Komplexe

Die Umsetzungen wurden in Bombenrohren aus Jenaer Glas vorgenommen, die vor dem Einfüllen der Reaktionspartner mehrmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet wurden.

Der verwendete Stickstoff ist von restlichem Sauerstoff mit BTS-Katalysator befreit und anschließend beim Durchleiten durch eine mit Siccapent gefüllte Säule getrocknet worden. Das Bombenrohr wurde unter Vakuum (0,1 Torr) abgeschmolzen.

Die Reaktionen sind beim Eisen und Kobalt im Trockenschrank, bei den anderen Metallen hingegen in einem Röhrenofen mit Temperaturregler vorgenommen worden.

Zum Öffnen der Reaktionsgefäße wurde die Abschmelzstelle angeschnitten und über die Spitze ein PVC-Schlauch

gezogen, welcher durch ein T-Stück mit zwei Hähnen sowohl mit der Ölpumpe als auch mit der Vorlage zum Auffangen des PCl_3 verbunden war. Nach dem Evakuieren des Systems auf 0,1 Torr wurde die Pumpe durch Schließen des einen Hahns abgetrennt und das angeschnittene Ampullenende abgebrochen. Das entstandene PCl_3 wurde bei gelindem Erwärmen der Ampulle in die Vorlage destilliert und durch Wägung bestimmt. Zur restlosen Entfernung des PCl_3 wurde nach Abtrennen der Vorlage noch 4-5 Stunden im Vakuum auf 80°C erhitzt. Überschüssiges PCl_5 wurde nach Umfüllen der Reaktionsprodukte in eine Sublimationsbirne absublimiert. Alle Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff vorgenommen.

32. Anfertigung der Thermogramme

Die Thermogramme wurden mit dem Du Pont 900 Differential-Thermal-Analyzer angefertigt. Der für die Untersuchungen verwendete Heizblock bestand aus Elektrolytkupfer. Als Bezugssubstanz wurde Glaspulver, für die Temperaturmessung Chromel-Alumel-Thermoelemente verwendet. Die Temperaturen wurden sämtlich korrigiert.

Zur Vermeidung von Reaktionen zwischen PCl_5 und den Thermoelementen wurden in die 0,15 - 0,20 ml fassenden Probenröhrchen aus Duran-Glas Schutzrohre eingesetzt. Die Reaktionsgemische wurden unter gereinigtem Stickstoff im Schlenk-Rohr bereitet, im Stickstoffkasten in die Mikrobombenrohre eingefüllt und im Vakuum abgeschmolzen.

33. Röntgenaufnahmen

331. Angaben zur Aufnahmetechnik

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wurde der Kristalloflex IV der Firma Siemens verwendet. Die Debyeogramme wurden mit Cr-K_α -Strahlung ($\lambda = 2,29 \text{ \AA}$) angefertigt. Die Diffraktometer sowie die Guinier-Aufnahmen wurden mit Cu - K_α -Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) mit dem Siemens Diffraktometer hergestellt. Zur Registrierung wurde ein Szintillationszähler benutzt, der eine Diskriminierung der störenden Eigenstrahlung gestattete. Aus den Glanzwinkeln wurden die d-Werte berechnet und die Substanzen durch Vergleich mit den in der Kartei der ASTM ⁶⁵⁾ angegebenen Werten charakterisiert.

332. Ergebnisse der Röntgendiagramme

Aufnahmen des Chroms

Die angegebenen Reflexe wurden durch Debye-Scherrer-Aufnahmen erhalten.

2θ	($\text{\AA}$)	I_1	h k l
11,5	5,7422	7	0 0 3
23,1	2,9179	2	0 0 6
24,2	2,7927	2	1 1 2

θ°	$d(\text{\AA})$	I_1	h k l
27,7	2,4628	10	1 1 4
40,6	1,7591	2	1 1 8
41,6	1,7243	8	3 0 0
43,8	1,6540	1	3 0 3
50,3	1,4879	1	2 2 0
51,9	1,4548	1	0 0 12
54,1	1,4133	2	2 2 4

Aufnahme des PFeCl_8

$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	$I_{\text{gesch.}}$
17,25	5,1334	35
18,62	4,7613	60
21,77	4,0770	100
23,50	3,7845	30
24,84	3,5700	17
25,60	3,4767	17
26,76	3,3286	8
29,50	3,0254	7
30,50	2,9284	50
31,30	2,8553	40
32,60	2,7444	5
32,50	2,5260	3
36,55	2,4570	80
37,54	2,3938	1
38,80	2,3189	3

Reaktionsprodukt aus FeCl_3 und PCl_3

$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	$I_{\text{geschätzt}}$	
17,21	5,1451	2	
18,59	4,7663	2	
21,82	4,0733	100	
29,10	3,0567	15	X
29,41	3,0334	15	
35,56	2,5225	40	X
36,56	2,4557	35	

Die mit X bezeichneten Reflexe gehören zum FeCl_2 während die restlichen Reflexe dem PFeCl_8 zugeordnet werden können.

Aufnahmen des CoCl_2

2θ	$d(\text{\AA})$	h k l
17,75	2,5266	1 0 4
23,28	1,9411	0 0 9
25,60	1,7826	1 1 0
32,05	1,4515	0 2 4

Aufnahmen des NiCl_2

θ°	$d(\text{\AA})$	$I_{\text{gesch.}}$	h k l
11,5	5,7422	10	0 0 3
22,5	2,9915	4	0 0 6

θ°	$d(\text{\AA})$	$I_{\text{gesch.}}$	h k l
27,5	2,4793	10	1 0 4
30,2	2,2759	1	0 1 5
36,7	1,9156	2	1 0 7
40,5	1,7627	1	1 1 0
41,2	1,7380	10	0 1 8
43,4	1,6662	5	
49,7	1,5011	2	
52,4	1,4449	3	
53,5	1,4241	3	
61,5	1,3027	2	
67,5	1,2391	2	

Aufnahme des CdCl_2

θ°	$d(\text{\AA})$	$I_{\text{gesch.}}$	h k l
7,68	5,7560	100	0 0 3
13,71	3,2520	70	1 0 1
17,00	2,6345	90	1 0 4
18,65	2,4088	30	0 1 5
25,09	1,8150	55	1 1 0

34. Anfertigung der Mößbauer-Spektren

Es wurden Mößbauer-Spektren des PFeCl_3 bei 295°K und $4,2^\circ\text{K}$ angefertigt. Bei beiden Messungen wurden Einlinienquellen verwendet. Als Quelle für das Spektrum bei

^{295}K diente ^{57}Co , welches durch Elektrolyse auf "Stainless Steel 310" abgeschieden und dann bei 1000°C im Vakuum eindiffundiert wurde. Die Quelle für das zweite Spektrum war ebenfalls ^{57}Co , diesmal aber in Kupfer. Das ^{57}Co wandelt sich durch K-Einfang in den 137-keV-Zustand des ^{57}Fe um, welcher durch Aussendung einer 123 keV-Strahlung in das gewünschte 14,4 keV-Niveau des ^{57}Fe übergeht. Die Quelle wurde elektromagnetisch mit einem Lautsprechersystem bewegt und die Eichung mit metallischem Eisen vorgenommen. Die Verschiebung des Eisens gegen das $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ beträgt $0,257 \text{ mm sec}^{-1}$.

Da sich die Substanz als äußerst hygroskopisch erwies, sollte sie in Paraffin eingeschmolzen und dann zu einem 2 mm dicken Absorber verpreßt werden. PFeCl_8 läßt sich in Kohlenwasserstoffen suspendieren ohne mit diesen zu reagieren. Beim Erhitzen mit Paraffin trat mit diesem schon unterhalb des Erweichungspunktes von 60°C Reaktion ein. Daher wurde der Absorber aus einer mit Paraffin ausgegossenen Aluminiumküvette hergestellt, in die das PFeCl_8 eingefüllt wurde. Der Absorber wurde zwischen Be-Scheiben gehalten. Der Eisengehalt des Absorbers betrug etwa 20 mg/cm^2 .

35. Anfertigung der Analysen

351. Bestimmung des Chroms

Zur Analyse des Chroms wurde das CrCl_3 nach dem Verfah-

ren von WURZSCHMITT mit Na_2O_2 -Glykol aufgeschlossen. Nach dem Lösen und Ansäuern des aufgeschlossenen Materials wurde das Chromat jodometrisch mit Thiosulfat bestimmt. Das hygroskopische PCrCl_8 wurde mit alkalischer H_2O_2 aufgeschlossen und das Chromat wie beim CrCl_3 bestimmt.

352. Eisenbestimmung

Die Bestimmung des Eisens wurde nach Reduktion zu Fe^{2+} durch Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung vorgenommen.

353. Bestimmung von Co, Ni und Cd

Die Metalle Kobalt, Nickel und Cadmium wurden mit Ätylendiamintetraacetat bestimmt.

354. Bestimmung des Phosphors

Der Phosphor wurde gravimetrisch durch Fällung mit Oxin und Ammoniummolybdat bestimmt ⁶⁶⁾.

355. Methoden zur Chloridbestimmung

Das Chlorid im CrCl_3 wurde nach dem Aufschluß mit Na_2O_2 -Glykol neben dem Chromat nach dem von MOHR ⁶⁷⁾ beschriebenen Verfahren bestimmt.

In den anderen Verbindungen ausschließlich des PCrCl_8

wurde der Chloridgehalt potentiometrisch mit AgNO_3 ermittelt.

Für die Analyse des PCrCl_8 fand die Mikromethode nach SCHÄFER ⁶⁸⁾ Verwendung.

356. Analysen des PCrCl_8 -Cr-Gemisches

Bei der Bestimmung des Atomverhältnisses P:Cl im Gemisch wurden folgende Werte erhalten.

Chlorid	16,87 mg	52,71 mg
Phosphor	1,73 mg	5,58 mg
Cl/35,45	0,476	1,487
P/30,97	0,056	0,180

$$\text{P} : \text{Cl} = 1:8,5$$

$$\text{P} : \text{Cl} = 1 : 8,3$$

Die Ermittlung des Gehaltes an metallischem Chrom im Gemisch wurde aus den Einwaagen und deren Gesamtgehalt an Chrom nach der folgenden Formel errechnet, nachdem durch die Bestimmung des Atomverhältnisses $\text{P} : \text{Cl} = 1 : 8,3$ das Vorliegen des Komplexes PCrCl_8 bestätigt war.

$$(E - X) \cdot 14,19 \cdot 10^{-2} = E \cdot C \cdot 10^{-2} - X$$

E = Einwaage des Gemisches

X = Menge des im Gemisch enthaltenen metallischen Chrms

C = Gesamt-Chrom im Gemisch (in %)

14,19 berechneter Chromgehalt für PCrCl_8 (in %)

Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Einwaage	Gesamtchromgehalt	met. Cr.	% Metall
85,6 mg	19,20 %	4,98 mg	5,681 %
85,5 mg	19,28 %	5,07 mg	5,932 %
61,0 mg	19,18 %	3,55 mg	5,814 %

Der durchschnittliche Gehalt an metallischem Chrom beträgt 5,81 %.

Bei einer Chloridbestimmung nach Korrektur der Einwaagen mit dem errechneten Metallgehalt konnte die Richtigkeit der Annahme eines Cr-PCrCl_8 -Gemisches bestätigt werden.

Einwaage	72,5 mg	23,4 mg
Einwaage - 5,81 %	68,29 mg	21,94 mg
Chlorid _{gef.}	77,19 %	76,89 %
Chlorid _{ber.f.} PCrCl_8	77,36 %	77,36 %

36. Molekulargewichtsbestimmung des PFCl_8

Das Molekulargewicht des PFCl_8 wurde nach der Beckmann-Methode in Sulfolan bestimmt ⁴¹⁾.

4. Zusammenfassung

Die Metalle Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel und Cadmium wurden bei Temperaturen zwischen 180°C und 360°C mit Phosphorpentachlorid umgesetzt. Die in den Systemen Metall- PCl_5 auftretenden Reaktions- und Umwandlungstemperaturen konnten durch Differential-Thermoanalyse bestimmt werden.

Chrom beginnt bei 280°C mit PCl_5 unter Bildung von PCrCl_8 zu reagieren. Die Reaktion verläuft auch bei 320°C unvollständig. Wird die Chlorierungsreaktion oberhalb 360°C durchgeführt, so wird CrCl_3 gebildet. Das blaue PCrCl_8 ist außer in Sulfolan in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Nach Aussage der IR- und UV-Spektren besitzt PCrCl_8 einen ionogenen Aufbau, an dem $[\text{PCl}_4]^+$ -Ionen beteiligt sind. Für das Chrom kann entweder eine tetraedrische Umgebung ($[\text{CrCl}_4]^-$ -Ionen) oder eine Kettenstruktur aus über Kanten verknüpften Oktaedern diskutiert werden.

Eisen wird bereits bei Zimmertemperatur von PCl_5 unter Bildung von PFeCl_8 oxydiert. Die Angaben von GOLDSCHMIDT, daß bei der Umsetzung von Fe mit PCl_5 sowohl FeCl_2 als auch FeCl_3 gebildet werden, konnten nicht bestätigt werden. Auch bei höheren Temperaturen kann PFeCl_8 nicht mit Eisen zu Eisenchloriden umgesetzt werden.

Die Struktur des Adduktes PFeCl_8 konnte durch Molekulargewichtsbestimmungen, IR- und UV- sowie durch

Mößbauer-Spektren bestimmt werden. Im festen und gelösten Zustand liegen $[\text{PCl}_4]^+$ -Kationen und $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anionen vor. Nach Aussage der IR- und Mößbauer-Spektren sind die Koordinationstetraeder um die Eisen- und Phosphoratome gestört.

Im Thermogramm der Verbindung konnte ein Umwandlungspunkt bei $129,5^\circ\text{C}$ gefunden werden, der ebenso wie das Röntgenbeugungsdiagramm zur Charakterisierung des PFeCl_8 in Substanzgemischen geeignet ist.

Die Metalle Kobalt, Nickel und Cadmium reagieren bei 180°C , 360°C bzw. 350°C mit PCl_5 unter Bildung der Dichloride. Alle Versuche zur Herstellung von Addukten dieser Chloride mit Phosphorchloriden blieben erfolglos.

5. Literaturverzeichnis

- 1) P. MACHMER
Dissertation TH Aachen 1963
- 2) P. SCHUTZENBERGER
Bl. Soc. chim. France [Paris], [2] 14, 97 (1870)
Bl. Soc. chim. France [Paris], [2] 17, 482 (1872)
- 3) TH. KRUCK
Angew. Chemie 76, 892 (1964)
Angew. Chemie 77, 132, 505, 860 (1965)
Angew. Chemie 78, 860 (1966)
Angew. Chemie 79, 27 (1967)
- 4) G. WILKINSON
J. Amer. chem. Soc. 73, 5501 (1951)
- 5) F. SEEL
Chem. Ber. 94, 1173 (1961)
- 6) J. W. IRVINE und G. WILKINSON
Science [Washington] 113, 742 (1951)
- 7) W. C. SMITH
Inorg. Synth. 6, 201 (1960)
- 8) C. CLARK, H. M. POWELL und F. A. WELLS
J. Amer. chem. Soc. 1942, 642
Nature [London] 145, 149 (1940)
- 9) R. E. ANDREW, A. BRADBURY, G. E. EDES und G. J. JENKS
Nature [London] 188, 1096 (1960)
- 10) A. M. DE FICQUELMONT, G. WETROFF und H. MOUREU
Compt. rend. 211, 566 (1940)

- 11) L. KLODITZ und W. SCHMIDT
Z. anorg. allg. Chem. 296, 188 (1958)
- 12) W. L. GROENEVELD
Recueil Trav. chim. Pays Bas 71, 1152 (1952)
Recueil Trav. chim. Pays Bas 75, 594 (1956)
- 13) W. WIEKER und A. R. GRIMMER
Z. Naturforsch. 22b, 1220 (1967)
- 14) M. ROUAULT
Ann. Phys. 14, 78 (1949)
- 15) L. O. BROCKWAY und J. Y. BEACH
J. Amer. chem. Soc. 60, 1836 (1938)
- 16) W. CASSELMANN
Liebigs Ann. Chem. 98, 213 (1856)
- 17) E. BAUDRIMOND
Compt. rend. 64, 637 (1867)
- 18) E. BAUDRIMOND
Ann. phys. et chim. [4] 2, 15 (1864)
- 19) A. W. CRONANDER
Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 1466 (1873)
Bl. Soc. chim. France [Paris], [2] 19, 501 (1873)
- 20) H. GOLDSCHMIDT
Chemisches Centralblatt 493, 489 (1881)
- 21) H. D. SCHWEIGGERS
J. chem. Physics [3] 88, 79 (1811)
- 22) H. RHEINBOLDT, K. SCHWENZER und R. RUNGE
J. prakt. Chem. [2] 140, 273 (1945)

- 23) E. BERGER
Compt. rend. 171, 29 (1929)
- 24) H. MOISSAN
Bull. Soc. 13, 966 (1895)
- 25) W. CASSELMANN
Liebigs Ann. Chem. 98, 213 (1856)
- 26) R. WEBER
Rogg. Ann. Chem. 107, 382 (1859)
- 27) E. BAUDRIMOND
Compt. rend. 64, 637 (1867)
- 28) E. BAUDRIMOND
Ann. phys. et chim. [4] 2, 1 - 45 (1864)
- 29) M. WEBSTER
Chem. Rev. 66, 87 (1966)
- 30) YA. A. FIALKOV und YA. B. BUR'JANOV
Doklady Akad. Nauk. SSSR [Moskau] 92, 585 (1953)
Raboty po Kimii Rastvorov i Kompleks Soedinii Akad.
Nauk. Ukr. SSR [Kiew] 2, 82 (1959)
- 31) W. L. GROENEVELD
Recueil Trav. chim. Pays Bas 72, 617 (1953)
- 32) V. GUTMANN
Mh. Chem. 92, 273 (1961)
Recueil Trav. chim. Pays Bas 75, 603 (1956)
- 33) D. J. MACHIN, D. F. C. MORRIS und E. L. SHORT
J. chem. Soc. [London] 1964, 4658 (1964)
- 34) W. WIEKER und A. R. GRIMMER
Z. Naturforsch. 21b, 1103 (1966)
Z. Naturforsch. 22b, 257, 983, 1220 (1967)

- 35) M. BECKE-GOEHRING und A. SLAWISCH
Z. Naturforsch. 21b, 589 (1966)
- 36) W. FISCHER und O. J^{tt}BERMANN
Z. anorg. allg. Chem. 235, 337 (1938)
- 37) G. J. SARGENT
Trans. Amer. elektrochem. Soc. 37, 479 (1930)
- 38) G. GERICHTEN
Dissertation TH Aachen 1928
- 39) R. E. JOHNSON
J. Amer. chem. Soc. 77, 2098 (1955)
- 40) W. NERNST
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 22, 37 (1916)
- 41) R. L. BURWELL, C. H. LANGFORD
J. Amer. chem. Soc. 81, 3799 (1959)
- 42) R. L. MÖSSBAUER
Z. Physik 151, 124 (1958)
- 43) R. L. MÖSSBAUER
Z. Naturforsch. 14a, 211 (1959)
- 44) H. WEGENER
"Der Mößbauer-Effekt und seine Anwendung in
Physik und Chemie" B. I. Hochschultaschen-
bücher 2/2a
- 45) N. N. GREENWOOD
Chem. in Britain 1967, 56
- 46) K. G. WERTHEIM
Mößbauer- Effekt: Principles and Applications,
Academic Press New York 1964

- 47) L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM und V. JACCARINO
Phys. Rev. Letters 6, 98 (1961)
- 48) R. G. SHULMAN und S. SUGANO
J. Chem. Phys. 42, 39 (1965)
- 49) V. I. GOLDANSKII
"The Mößbauer-Effekt and its Applications in
Chemistry" New York : Consultants Bureau 1964
- 50) T. C. GIBB und N. N. GREENWOOD
J. chem. Soc. [London] 1965, 6969 (1965)
- 51) J. DANON
Rev. Mod. Phys. 36, 460 (1964)
- 52) A. P. GINSBERG und M. B. ROBIN
J. inorg. Chem. [2] 4, 817 (1963)
- 53) R. J. WOODRUFF, J. L. MARINI und J. P. FACHLER JR.
J. inorg. Chem. [3] 5, 687 (1964)
- 54) R. MESSERER
Staatsexamens-Zulassungsarbeit, Universität
Erlangen-Nürnberg
- 55) G. M. BANCROFT, A. G. WADDOCK, W. K. ONG und
R. H. PRINCE
J. chem. Soc. [London] A 1966, 723 (1966)
- 56) O. HÖNIGSCHMID und R. SCHLEE
Z. anorg. allg. Chem. 227, 189 (1936)
- 57) H. GERDING und H. HOUTGRAAF
Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 5 (1955)
- 58) T. C. WADDINGTON und F. KLANSBERG
J. chem. Soc. [London] 1960, 2339 (1960)

- 59) L. A. WOODWARD und M. J. TAYLOR
J. chem. Soc. [London] 1960, 4473 (1960)
- 60) I. N. GODNEV und A. M. ALEXANDROVSKAYA
Optika i Spectroskopiya [1] 10, 27 (1961)
- 61) H. GERDING und I. C. DUNKER
Revue de Chimie Minerale [Paris] 3, 815 (1966)
- 62) H. N. NACHTRIEB und J. C. CONWAY
J. Amer. chem. Soc. 70, 3547 (1948)
- 63) B. ZASLOW und R. E. RUNDLE
J. physic. Chem. 61, 490 (1957)
- 64) K. C. JORGENSEN
Absorption-Spectra and Chemical Bonding in
Complexes Pergamon Press Frankfurt 1962
- 65) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS
X-Ray Powder Data, Baltimore 1960
- 66) HECHT
Anorganische Mikrogewichtsanalyse, Springer
Verlag Wien 1940
- 67) G. JANDER und K. F. JAHR
Maßanalyse, Sammlung Göschen 221/221a
- 68) H. SCHÄFER
Z. anorg. allg. Chem. 300, 31 (1959)

L e b e n s l a u f

Als zweites von vier Kindern des Flachglasgroßhändlers Johann Lukas Scheidel und dessen Ehefrau Kunigunda, geb. Bezold bin ich am 4. September 1937 in Bamberg geboren.

Die Volksschule und die ersten sechs Klassen der Oberrealschule besuchte ich von 1943 bis 1954 in Bamberg.

In der Zeit von 1954 bis 1955 erlernte ich den Beruf des Kaufmanns bei der Flachglasgroßhandlung Lukas Scheidel in Bamberg.

Die Gehilfenprüfung legte ich 1956 ab.

Vom Jahre 1955 ab besuchte ich die Städt. Oberrealschule in Marktbreit, wo ich am 17.7. 1958 die Reifeprüfung ablegte.

Anschließend diente ich bis 1959 als Wehrpflichtiger bei der Bundeswehr.

Seit dem WS 1959/60 studiere ich Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Hier unterzog ich mich im Mai 1962 der Diplom-Vorprüfung und im Januar 1966 der Diplom-Hauptprüfung. Im Jahre 1967 war ich am Institut für Anorganische Chemie I in Erlangen als Verwalter einer Assistentenstelle tätig.

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG · Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794